ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 3. HEFT
MIT 45 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. JUNI 1951)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
21. VI., 11. u. 25. X., 8. u. 22. XI., 6. XII. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 3. Heft

Seite

Dischendorfer, O. und **H. Lapaine.** Über die Kondensation von Glyoxal und β-Naphthol. 4. Über die Konstitution des 3,3-[2′-Oxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumarans 397

Smekal, A. Experimentelle Unterlagen: **W. Klemm.** Mechanische Messung chemischer Bindefestigkeiten 411

Bretschneider, H. und **K. Biemann.** Zur Frage der partiellen Acylierung des Insulins 422

Bretschneider, H. und **H. Haas.** Zur Kenntnis des α-(1′-Piperidino)-β,β-dimethyl-γ-oxy-butyrolactons 427

Gagliardi, E. und **R. Pietsch.** Thioformamid in der quantitativen Analyse. Die Bestimmung des Palladiums 432

Wessely, F. und **W. Swoboda.** Über die Reduktion der Gallensäuren und ihrer Amide mit Lithiumaluminiumhydrid 437

Breitenbach, J. W. und **E. L. Forster.** Über die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung. Poly-p-chlorstyrol 443

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. I .. 452

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. II. 460

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Über eine Methode zur Bestimmung von Sulfochloriden 470

Gutmann, V. Komplexe Chloride I. Verbindungen des Arsenpentachlorids 473

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Kondensation von Glyoxal und β-Naphthol.

4. Über die Konstitution des 3,3-[2′-Oxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumarans.

X. Mitteilung über Kondensation von Aldehyden und Phenolen.

Von

O. Dischendorfer und **H. Lapaine.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingegangen am 4. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

In den vorhergehenden Mitteilungen[1] wurde die Darstellung und die Konstitution des aus Glyoxal und β-Naphthol entstehenden inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds sowie seine Bromierung und Nitrierung besprochen.

Wir haben nunmehr das acetylierte Umlagerungsprodukt des eben genannten Körpers, das 4-[2-Acetoxy-naphthyl-(1)]-naphtho-2′,1′ : 2,3-furan, $C_{24}H_{16}O_3$ (I) mittels CrO_3 (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül) oxydiert und dabei einen orangeroten, bei 243° schmelzenden Körper der Formel $C_{24}H_{14}O_5$ (II) erhalten. Er ist, wie im folgenden bewiesen werden soll, 3,3-[2′-Acetoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran und aus I durch den Verlust von 2 Wasserstoffatomen und Hinzutritt von 2 Sauerstoffatomen entstanden.

Es war zu erwarten, daß die Oxydation von I an der mittelständigen Doppelbindung, also an den Kohlenstoffatomen 4 und 5 des Furanringes, einsetzt. Der Beweis dafür konnte durch folgende Hilfssynthese erbracht werden. *Russanow*[2] hat beim Erwärmen einer Lösung von 2 Mol β-Naphthol und 1 Mol Chloralhydrat in Eisessig bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure neben Trichlormethyl-dinaphtho-pyran (III) eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_3$ (IV) erhalten. Die Konstitution von IV hat er nicht erkannt. Die Bildung dieser beiden Körper

[1] Mh. Chem. **73**, 45, 171, 187 (1940).

[2] J. Russ. Physik. chem. Ges. **23**, 220; B. **25** Ref. 333.

ist aber leicht verständlich, wenn man annimmt, daß zunächst nach der allgemeinen Reaktionsweise von einem Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen Phenol hier ein intermediäres, bislang nicht isoliertes Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-trichloräthan (siehe Formelübersicht) gebildet wird, das dann einerseits unter Abspaltung von einem Molekül Wasser aus den beiden Hydroxylgruppen in Trichlormethyl-dinaphtho-pyran, anderseits durch Abspaltung von HCl und Umsetzung mit Wasser (Hydrolyse) in das Lacton der Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{22}H_{14}O_3$ (IV) übergeht. Tatsächlich enthielt IV noch eine freie Hydroxylgruppe; es ließ sich leicht zum 3-[2′-Acetoxy-naphthyl-(1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{16}O_4$ (V) acetylieren. V gab nun bei seiner Oxydation einen Körper $C_{24}H_{14}O_5$ mit dem Schmp. 243°, der sich vollständig identisch erwies mit II. Damit war die Existenz einer mittelständigen Lactongruppe in II bewiesen.

Daß die Acetoxygruppe in I und V auch im Oxydationsprodukte II noch unversehrt vorhanden ist, läßt sich leicht durch Verseifung von letzterem mittels verd. alkohol. Natronlauge zeigen. Der entstehende braunrote Körper hat die Formel $C_{22}H_{12}O_4$ und ist 3,3-[2′-Oxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran (VII). Er läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wieder in Körper II rückverwandeln. Arbeitet man bei der eben beschriebenen Verseifung in konz. alkohol. Natronlauge, so fallen hellrote Kristalle des Trinatriumsalzes der [2-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2′-oxy-naphthyl-(1′)]-essigsäure $C_{22}H_{11}O_5Na_3$ (VI) aus. Die Anwesenheit von drei Atomen Natrium in diesem Körper beweist, daß außer der freien Hydroxylgruppe des Naphthalinkernes auch die Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe des aufgesprengten Lactonringes Natrium aufnehmen. Durch die Benzoylierung von VII in Pyridin erhält man leicht das 3,3-[2′-Benzoyloxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{29}H_{16}O_5$ vom Schmp. 198°. II enthält also außer einer acetylierten Hydroxylgruppe eine Lactongruppe.

Es war nun noch die Funktion des 5. Sauerstoffatoms in II aufzuklären. Dies gelang durch die Reduktion der Verbindung. Das rotbraune II gibt bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure in Eisessiglösung das farblose 3-[2′-Acetoxy-4′-oxy-naphthyl-(1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{16}O_5$ (X) vom Schmp. 218°. An der Luft färbt sich der Körper allmählich gelb. Reduziert man II oder auch VII in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid mittels Zinkstaubs, so erhält man in beiden Fällen dieselbe schwach gelbliche Diacetoxyverbindung, das 3-[2′,4′-Diacetoxy-naphthyl-(1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{26}H_{18}O_4$ (IX) vom Schmp. 230°. Reduziert man den Körper VII mittels Zinks in einem Eisessig-Salzsäure-Gemisch, entsteht 3-[2′,4′-Dioxy-naphthyl-(1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{22}H_{14}O_4$ (VIII) vom Schmp. 240°. Die Substanz rötet sich an der Luft rasch.

Die Methylierung von VII mittels Dimethylsulfats gibt das 3,3-[2′-Methoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{23}H_{14}O_4$ (XII). XII läßt sich auch auf anderem Wege, nämlich durch die Oxydation von 4-[2′-Methoxy-naphthyl-(1′)]-[naphtho-2′,1′:2,3-furan] (XI) mittels Chromsäureanhydrids (3 Sauerstoffatome auf ein Molekül) erhalten. Bei der Behandlung mit alkohol. Natronlauge gibt XII unter Öffnung seines Lactonringes das Dinatriumsalz der [2-Methoxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2′-oxy-naphthyl-(1′)]-essigsäure $C_{23}H_{14}O_5Na_2$ (XIII); Ansäuern führt wieder zu XII zurück. XII nimmt, mit Zink und Eisessig behandelt, sehr rasch zwei Wasserstoffatome auf und liefert das farblose 3-[2′-Methoxy-4′-oxy-naphthyl-(1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{23}H_{16}O_4$ (XIV). Die Bromierung von VII liefert ein Monobromderivat (XV), dessen Bromatom sich wahrscheinlich in der 3′-Stellung der Naphthylgruppe, also in o-Stellung zur freien Hydroxylgruppe befindet.

Um einen weiteren Einblick in den Aufbau der Oxydationsprodukte, wie z. B. II und XII, zu erhalten, haben wir bromierte Ausgangskörper mit bekannter Stellung der Bromatome oxydiert.

Das schon von dem einen von uns (l. c.) beschriebene 6′,6″-Dibrom-4-[2′-acetoxy-naphthyl-(1′)]-[naphtho-2″,1″ : 2,3-furan] (XVI) liefert bei seiner Oxydation mit CrO_3 (3 Atome Sauerstoff auf ein Molekül) in Eisessig das erwartete rote 6′,4″-Dibrom-3,3-[2′-acetoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-[benzo-1″,2″ : 4,5-cumaran] $C_{24}H_{12}O_5Br_2$ (XVII), das sich leicht zum 6′,4″-Dibrom-3,3-[2′-oxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-[benzo-1″,2″ : 4,5-cumaran] $C_{22}H_{10}O_4Br_2$ (XVIII) verseifen läßt.

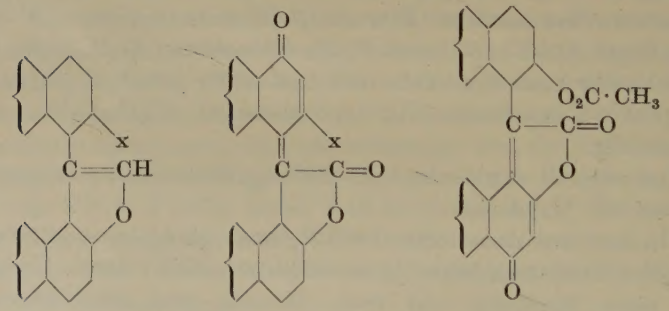
Anders verhielt sich der in 4′,4″-Stellung dibromierte Ausgangskörper (XXI) bei der Oxydation.

Wir haben aus dem schon beschriebenen (l. c.) inneren Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (XIX) durch Umlagerung mittels einer Mischung von verd. Eisessig und Schwefelsäure das farblose 4′,4″-Dibrom-4-[2″-oxy-naphthyl-(1″)]-[naphtho-2′,1′ : 2,3-furan] $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (XX) dargestellt und dieses mit Essigsäureanhydrid zum entsprechenden Acetoxykörper XXI acetyliert. Oxydiert man XXI nach der schon bei der Oxydation von I und XI angewandten Methode mit CrO_3, so erhält man das orangefarbige 6-Brom-3,3-[2′-acetoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{13}O_5Br$ (XXIII). Hier ist also ein Bromatom — das in 4′-Stellung — bei der Oxydation verlorengegangen. Dieses Bromatom wirkt nun während der Reaktion auf noch vorhandenes Ausgangsmaterial von XXI ein und erzeugt unter Substitution des mittelständigen Wasserstoffatoms eine gewisse Menge des fast farblosen 2,6,4′-Tribrom-3-[2′-acetoxy-naphthyl-(1′)]-4,5-benzo-cumarons $C_{24}H_{13}O_3Br_3$ (XXII). XXII konnte auch durch die Einwirkung von Brom auf XXI erhalten werden.

Wie der eben besprochene in 4,4′-Stellung *di*bromierte Ausgangskörper (XXI) verhält sich bei der Oxydation auch der 4′,4″,6′,6″-*tetra*bromierte Körper (XXVI).

4,6-Dibrom-2-oxy-naphthalin gibt beim Erhitzen mit Glyoxalnatriumbisulfit in wasserfreier Ameisensäure leicht das erwartete innere Acetal des Bis-[4,6-dibrom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{22}H_{10}O_2Br_4$ (XXIV). Dieses Kondensationsprodukt ist sehr schwer löslich. Es konnte nur durch langes Erhitzen seiner Suspension in einem Gemisch von Eisessig, Chlorbenzol und Schwefelsäure zur Umlagerung gebracht werden. Das so entstandene farblose 4′,6′,4″,6″-Tetrabrom-4-[2″-oxy-naphthyl-(1″)]-[naphtho-2′,1′ : 2,3-furan] $C_{22}H_{10}O_2Br_4$ (XXV) wurde acetyliert (XXVI) und in der schon erwähnten Weise der Oxydation unterworfen. Wir erhielten dabei 6,6′,4″-Tribrom-3,3-[2′-acetoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-[benzo-1″,2″ : 4,5-cumaran] $C_{24}H_{11}O_5Br_3$ (XXVII), also wieder eine um ein Bromatom ärmere Verbindung. Es konnte außerdem ein weiteres Abbauprodukt isoliert werden, das die Formel $C_{24}H_{11}O_8Br_3$ und vielleicht die Konstitutionsformel XXVIII besitzt.

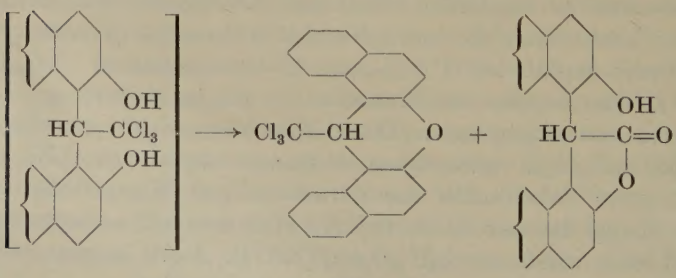
Formelübersicht.



I: x = $O_2C \cdot CH_3$
XI: x = OCH_3

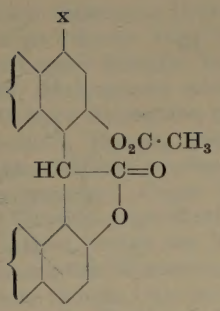
II: x = $O_2C \cdot CH_3$
VII: x = OH
XII: x = OCH_3

II a

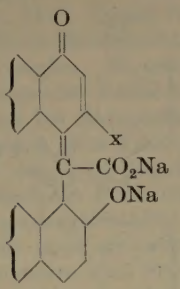


III

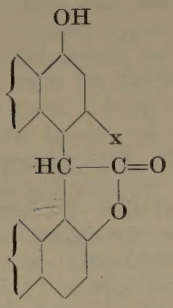
IV



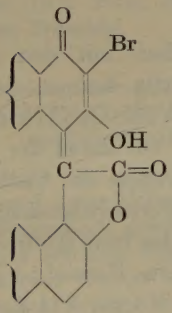
V: x = H
IX: x = $O_2C \cdot CH_3$
X: x = OH



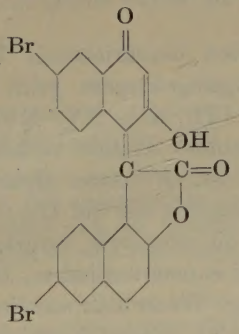
VI: x = ONa
XIII: x = OCH_3



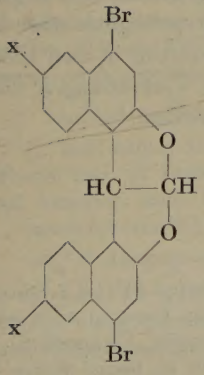
VIII: x = OH
XIV: x = OCH_3



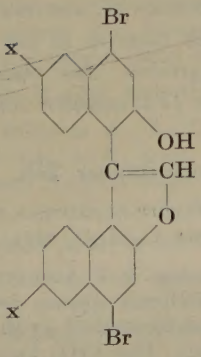
XV



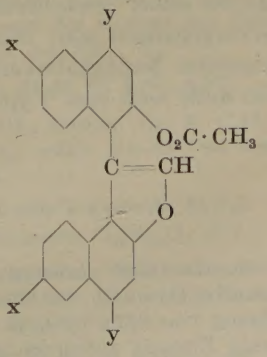
XVIII



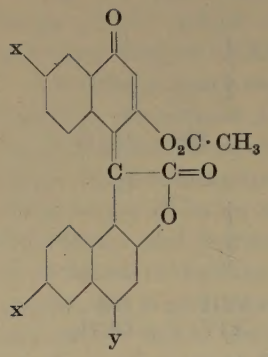
XIX: x = H
XXIV: x = Br



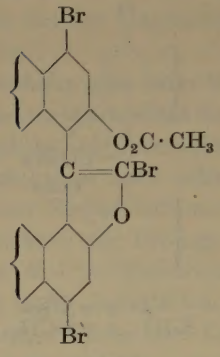
XX: x = H
XXV: x = Br



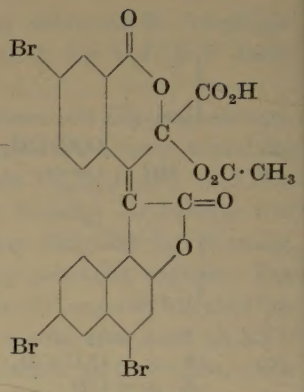
XVI: x = Br, y = H
XXI: x = H, y = Br
XXVI: x = Br, y = Br



XVII: x = Br, y = H
XXIII: x = H, y = Br
XXVII: x = Br, y = Br



XXII



XXVIII

Aus den eben beschriebenen Versuchen mit den in 4,4'-Stellung bromierten Ausgangskörpern geht eindeutig hervor, daß in den Verbindungen II, VII, XII, XV, XVII, XVIII, XXIII und XXVII ein 1,4-naphthochinoides System vorkommt. Ob dabei *der* Naphthalinkern chinoid gebaut ist, in dessen Hydroxylgruppe die Carboxylgruppe des Lactonringes eingreift wie bei IIa (siehe Formelübersicht) oder aber der *andere*, welcher die veresterte, verätherte oder freie Hydroxylgruppe trägt, erscheint zunächst unentschieden. Die zweite Formel ist aber bei weitem wahrscheinlicher. Wenn man nämlich den Körper VII durch das Wiederschließen des in VI offenen Lactonringes wieder entstehen läßt, so wird sich die Carboxylgruppe voraussichtlich mit *der* Hydroxylgruppe zum Lactonring schließen, die weniger „sauer" ist, also mit der am *nicht*-chinoiden Naphthalinkern befindlichen. Das so wieder gebildete VII gibt nun bei seiner Acetylierung dasselbe II, aus dem es ursprünglich über VI hervorgegangen war. Also muß auch in II der Lactonring in den nicht chinoiden Naphthalinkern eingreifen. *Die chinoiden Verbindungen sind also nicht nach dem Typus von IIa, sondern von II gebaut.*

Experimenteller Teil.

3,3-[2'-Acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzocumaran $C_{24}H_{14}O_5$ (II).

A. Zu einer Lösung von 1 g 3-[2'-Acetoxy-naphthyl-(1')]-4,5-benzocumaron (I) in 20 ccm chromsäurebeständigem, siedendem Eisessig wird eine Lösung von 0,6 g CrO_3 (3 Atome Sauerstoff je Mol. und 5% Überschuß) in wenig Eisessig zutropfen gelassen. Das CrO_3 kann auch in fester Form in kleinen Portionen durch den schräg gestellten Rückflußkühler zugegeben werden. Die erst rotbraune Lösung wird alsbald grün. Sie wird weitgehend eingeengt. Nach längerem Stehen scheiden sich 0,57 g rotbrauner Kristalle

aus. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man orangerote sechseckige Prismen vom Schmp. 241°. Dieses für die meisten Zwecke schon genügend reine Produkt kann durch Sublimation im CO_2-Strom bei 1 Torr und 240° analysenrein erhalten werden. Es schmilzt dann bei 243°[3].

B. Bessere Ausbeuten gibt folgendes Verfahren: 1 g von I wird in 7 ccm CrO_3-beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. im Laufe von 15 Min. unter Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 0,6 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig versetzt. Gegen Ende der CrO_3-Zugabe beginnt sich das schwer lösliche Oxydationsprodukt in amorpher Form auszuscheiden. Man läßt über Nacht stehen, wobei der Niederschlag kristallin wird, und filtriert ab. Aus der eingeengten Mutterlauge fällt noch ein weniges aus. Die Ausbeute an schon sehr reinem Oxydationsprodukte vom Schmp. 241° beträgt hier 0,74 g (68% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 243°.

$C_{24}H_{14}O_5$. Ber. C 75,39, H 3,69. Gef. C 75,22, H 3,89.

Fast unlösl. in Ä., etwas lösl. in heißem Ligroin u. A., l. lösl. in k. Aceton, C_6H_6, $CHCl_3$ u. C_5H_5N. In wäßr. NaOH nach längerem Kochen mit roter Farbe lösl.; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, auf Zusatz von H_2O entsteht ein roter Ndschlg.

4-Trichlormethyl-(dinaphtho-2',1' : 2,3; 1'',2'' : 5,6-pyran) $C_{22}H_{13}OCl_3$ (III) und *3-[2'-Oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran*, Lacton der Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{22}H_{14}O_3$ (IV).

8,7 g β-Naphthol und 5 g Chloralhydrat werden in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 1 ccm konz. H_2SO_4 mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr 5 Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Beim Eingießen in 150 ccm Wasser scheidet sich eine harzige Masse aus, die 2mal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht wurde. Die so erhaltenen 10,8 g Rohprodukt werden in 22 ccm siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich 0,6 g ms-Trichlormethyl-dinaphthopyran (III) in sechseckigen Blättchen von rosa Farbe und dem Schmp. 236° ab.

Aus der nach dem Abfiltrieren von III verbleibenden Mutterlauge wird der Alkohol am Wasserbade vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ccm Benzol gelöst und heiß filtriert. Nach 2maligem Umkristallisieren der abgeschiedenen Substanz aus Benzol erhält man 6,5 g farbloser Blättchen, die bei 218 bis 219° schmelzen. Zur Analyse wurde der Körper aus Chlorbenzol umkristallisiert. Er schmilzt dann im Vak. bei 226°.

$C_{22}H_{14}O_3$. Ber. 80,97, H 4,32. Gef. C 81,32, 81,49, H 4,67, 4,57.

L. lösl. schon in der Kälte in A., Ä., $C_5H_{11}OH$, Aceton, Eg. u. C_5H_5N; schwer lösl. in Ligroin; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4; wäßr. NaOH löst leicht mit brauner, nach längerem Kochen roter Farbe.

3-[2'-Acetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{16}O_4$ (V).

1 g von IV wird unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat in 10 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus wenig Eisessig oder Benzol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 172°.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78,25, H 4,38. Gef. C 78,22, H 4,60.

---

[3] Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Fast unlösl. in Ä. u. Ligroin, mäßig lösl. in k. A., $CHCl_3$, Dekalin, s. leicht in Aceton u. C_5H_5N; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4, allmählich lösl. in heißer NaOH mit gelber Farbe, die über grün in rot übergeht.

Oxydation von V zu 3,3'-[2'-Acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{14}O_5$ (II).

0,3 g von V werden in 30 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,12 g CrO_3 (2 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. und 10% Überschuß) in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach 1stünd. Stehen wird möglichst eingeengt. Es scheiden sich 0,19 g dunkelbrauner Kristalldrusen ab, die 3mal aus Eisessig umkristallisiert und zur völligen Reinigung bei 240° und 1 Torr unter CO_2 sublimiert werden. Die Kristalle schmelzen bei 243°.

$C_{24}H_{14}O_5$. Ber. C 75,39, H 3,69. Gef. C 75,02, 75,27, H 3,68, 3,76.

Die Substanz ist in jeder Hinsicht (Mischschmp. u. Eigenschaften) identisch mit II, also mit der durch Oxydation von I erhaltenen. Damit ist aber auch das Vorhandensein einer Lactongruppe in II bewiesen.

3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{22}H_{12}O_4$ (VII).

1 g von II wird in einer Mischung von 30 ccm 5%iger wäßr. KOH und 10 ccm Alkohol erhitzt, wobei alsbald Lösung unter Rotfärbung eintritt. Die Hauptmenge des Alkohols wird abdestilliert und die alkalische Lösung mit HCl angesäuert. Der rote amorphe Niederschlag wird in 25 ccm Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von 25 ccm Wasser in Form dunkelbraunroter Würfel ausgeschieden. Die Substanz wird 3 Stdn. bei bis 180° ansteigender Temp. getrocknet und schmilzt dann bei 219°. Ausbeute 0,88 g.

$C_{22}H_{12}O_4$. Ber. C 77,64, H 3,55. Gef. C 77,38, H 3,61.

Wenig lösl. in sd. Ä. u. Ligroin, l. lösl. in A., Aceton, C_6H_6, $CHCl_3$, Eg., C_5H_5N u. in wäßr. NaOH; k. konz. H_2SO_4 löst l. mit grüner Farbe.

VII läßt sich durch $^1/_2$stünd. Kochen mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid leicht in sein Acetat vom Schmp. 243° (II) rückverwandeln.

Trinatriumverbindung der [2-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2'-oxy-naphthyl-(1')]-essigsäure $C_{22}H_{11}O_5Na_3$ (VI).

3 g von VII (oder von II) werden feinst zerrieben, in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 1 ccm konz. wäßr. NaOH versetzt. Es scheiden sich 2,5 g hellroter sechsseitiger kurzer Prismen aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Die Substanz ist hygroskopisch und zersetzt sich oberhalb 120° allmählich.

$C_{22}H_{11}O_5Na_3$. Ber. Na 16,26. Gef. Na 16,62.

Der Körper löst sich in Wasser mit roter Farbe. In organischen Lösungsmitteln ist er schwer oder gar nicht löslich.

3,3-[2'-Benzoyloxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{29}H_{16}O_5$.

0,1 g von VII wird bei Zimmertemp. mit 1 ccm Benzoylchlorid und 2 ccm Pyridin versetzt. Die Substanz geht sofort in Lösung, während die Additions-

verbindung von Pyridin und Benzoylchlorid auskristallisiert. Nach 10 Min. wird mit heißem Wasser ein gelbes Öl gefällt, das aus wenig Eisessig orangegelbe Blättchen von rhombischem Umrisse in fast quantitativer Ausbeute gewinnen läßt. Nach dem Destillieren bei 200 bis 205° u. $^1/_2$ Torr in CO_2 und dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 198°.

$C_{29}H_{16}O_5$. Ber. C 78,37, H 3,63. Gef. C 77,98, H 3,51.

S. schw. lösl. in Ä. u. Ligroin, schwer in A., s. leicht in Aceton, C_6H_6, $CHCl_3$ u. C_5H_5N; in wäßr. NaOH erst nach längerem Stehen lösl.; in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe löslich, auf Wasserzusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.

3-[2'-Acetoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{16}O_5$ (X).

Ein Gemisch von 0,5 g von II, 1 g Zinkstaub, 20 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure wird 1 Std. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung entfärbt. Das Ungelöste wird abfiltriert und mit Eisessig, Wasser und wieder mit Eisessig ausgekocht. Sämtliche Filtrate werden vereinigt. Auf Wasserzusatz fallen daraus 0,4 g farblose Stäbchen aus, die aus einem Gemisch von Chlorbenzol und Petroläther umkristallisiert und 2 Stdn. im Vak. bei 105° getrocknet werden. Sie schmelzen im Vak. bei 218°. Bei längerem Liegen an der Luft färbt sich die Substanz gelb.

$C_{21}H_{16}O_5$. Ber. C 74,99, H 4,20. Gef. C 75,28, H 4,47.

Unlösl. in Ä. u. Ligroin, wenig lösl. in h. C_6H_6, l. lösl. in h. A., Aceton u. Eisessig, schon kalt l. lösl. in $CHCl_3$, C_5H_5N u. in konz. H_2SO_4, s. l. lösl. in wäßr. NaOH.

3-[2',4'-Diacetoxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{26}H_{18}O_4$ (IX).

0,25 g von VII oder von II werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,5 g Zinkstaub $1^1/_4$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Das mit 5 ccm Eisessig versetzte Gemisch wird heiß filtriert. Der Rückstand wird mit je 3 ccm Wasser, 50%iger Essigsäure und Eisessig ausgekocht. Aus den schwach gelblich gefärbten vereinigten Filtraten fällt Wasser einen kristallinen Niederschlag, der bei 2maligem Umkristallisieren aus Benzol kleine zugespitzte, schwach gelbliche Blättchen liefert. Sie schmelzen, wenn man knapp unterhalb des Schmp. einfährt, bei 230° u. Zers.

$C_{26}H_{18}O_4$. Ber. C 73,23, H 4,26. Gef. C 73,89, 73,80, H 4,35, 4,37.

Unlösl. in Ä. u. Ligroin, mäßig lösl. in h. $CHCl_3$, l. lösl. in C_5H_5N, A., Aceton u. Eg., l. lösl. in k. konz. H_2SO_4, beim Erwärmen mit grüner Farbe, auf Wasserzusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.; in wäßr. NaOH erst nach längerem Kochen mit roter Farbe lösl.

3-[2',4'-Dioxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{22}H_{14}O_4$ (VIII).

0,1 g von VII werden auf dem Wasserbade mit 3 ccm Eisessig, 0,3 g Zinkstaub und 1 ccm konz. Salzsäure bis zur Entfärbung behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Zinks wird aus dem Filtrate mit Wasser ein farbloser amorpher Niederschlag ausgefällt, der sich an der Luft langsam rosa färbt. Er wird daher rasch abgesaugt, getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die schwach rosa gefärbten lanzettförmigen Blättchen schmelzen im Vak. bei 240° u. Zers.

$C_{22}H_{14}O_4$. Ber. C 77,18, H 4,12. Gef. C 77,24, H 4,24.

Unlösl. in Ligroin, schwer lösl. in $CHCl_3$, s. l. lösl. in Ä., A., Aceton, Eg. u. C_5H_5N; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4, beim Erwärmen mit grüner Farbe, mit H_2O entsteht ein roter Ndschlg.; l. lösl. in wäßr. NaOH, die Lösung verfärbt sich rot.

3,3-[2'-Methoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{23}H_{14}O_4$ (XII).

I. 1 g 4-[2'-Methoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2',1': 2,3-furan] (XI) wird feinst gepulvert in 20 ccm CrO_3-beständ. Eisessig suspendiert und allmählich mit einer Lösung von 0,7 g CrO_3 (3 Atome Sauerstoff u. 10% Überschuß) versetzt. Nach 5stünd. Stehen in kaltem Wasser wird abfiltriert. Die ziegelroten Blättchen (0,6 g) haben rhombischen Umriß. Sie schmelzen nach 2maligem Umkristallisieren aus der 200fachen Menge Alkohol bei 227°.

II. 0,2 g von II werden fein zerrieben und in einer Mischung von 20 ccm 4%iger wäßr. NaOH und 20 ccm Methylalkohol $^1/_2$ Std. zum Sieden erhitzt. Zur erkalteten Lösung werden 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Man rührt bis zur sauren Reaktion, zerstört das überschüssige Dimethylsulfat mit NaOH und kristallisiert den roten Niederschlag 2mal aus Alkohol um. Die zu Büscheln vereinigten Blättchen schmelzen bei 226°. Der Mischschmp. mit der nach I hergestellten Substanz zeigt keine Depression.

$C_{23}H_{14}O_4$. Ber. C 77,96, H 3,98, OCH_3 8,76. Gef. C 78,16, H 4,01, OCH_3 8,54.

Unlösl. in Ä. u. wäßr. NaOH, wenig lösl. in h. Ligroin, mäßig lösl. in h. A., l. lösl. in Aceton, C_6H_6, C_6H_5Cl, h. Eg. u. in C_5H_5N; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe; auf H_2O-Zusatz fällt daraus ein roter Ndschlg.

Dinatriumsalz der *[2-Methoxy-4-oxo-1,4-dihydro-naphthylen-(1,1)]-[2'-oxy-naphthyl-(1')-essigsäure* $C_{23}H_{14}O_5Na_2$ (XIII).

0,5 g des analysenreinen XII werden in 50 ccm siedendem reinstem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen konz. wäßr. NaOH versetzt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und auskühlen gelassen. Die sich in fast quantitat. Menge ausscheidenden zitronengelben Nadelbüschel werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet; oberhalb 300° beginnt sich die Substanz zu zersetzen.

$C_{23}H_{14}O_5Na_2$. Ber. Na 11,04. Gef. Na 10,75.

L. lösl. in Wasser, schwer bis gar nicht lösl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsm.

3-[2'-Methoxy-4'-oxy-naphthyl-(1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{23}H_{16}O_4$ (XIV).

0,5 g von XII werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 0,5 g Zinkstaub 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die nun farblose Lösung wird heiß filtriert, der Rückstand mit Wasser und anschließend mit Eisessig ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten fallen auf Wasserzusatz farblose sechseckige Blättchen aus. Die Substanz wird aus 30 ccm Chlorbenzol unter Zusatz von etwas Ligroin umkristallisiert und durch 2 Stdn. im Vak. getrocknet. Sie gibt im Vak. bei 252° Gas ab und schmilzt u. Zers. bei 262°.

$C_{23}H_{16}O_4$. Ber. C 77,50, H 4,53. Gef. C 77,63, H 4,49.

F. unlösl. in Ä., Ligroin u. k. C_6H_6; mäßig lösl. in k. A., C_6H_5Cl u. Eg.; l. lösl. in Aceton, C_5H_5N, in h. wäßr. NaOH u. in k. konz. H_2SO_4.

3,3-[2'-Oxy-4'-oxo-3'-brom-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{22}H_{11}O_4Br$ (XV).

0,2 g von VII werden in einem Gemisch von 20 ccm $CHCl_3$ und 0,1 g Brom (1 Mol. Br auf 1 Mol. u. 6% Überschuß) im verschlossenen Kolben über Nacht stehen gelassen. Das Chloroform wird im Vak. abgedunstet, das rückbleibende rote Harz aus Chlorbenzol und dann aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es scheiden sich 0,11 g dreiseitiger Spieße von sehr dunkelroter, fast schwarz erscheinender Farbe ab. Sie werden bei allmählich steigender Temp. bis zu 200° getrocknet und schmelzen dann bei 292°.

$C_{22}H_{11}O_4Br$. Ber. C 63,02, H 2,65. Gef. C 61,92, H 2,96.

Unlösl. in Ä. u. Ligroin, schwer lösl. in C_6H_6, s. l. lösl. in h. A., Aceton, $CHCl_3$, Eg., C_5H_5N u. in wäßr. NaOH; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe.

6',4''-Dibrom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'' : 4,5-cumaran] $C_{24}H_{12}O_5Br_2$ (XVII).

1 g 6',6''-Dibrom-4-[2'-acetoxy-naphthyl-(1')]-[naphtho-2'',1'' : 2,3-furan] (XVI) wird in 10 ccm CrO_3-beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. tropfenweise mit einer Lösung von 0,43 g CrO_3 (3 Atome Sauerstoff u. 10% Überschuß) in 5 ccm Eisessig versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich 0,25 g ziegelroter Täfelchen von rhombischem Umrisse aus. Aus der Mutterlauge werden auf Wasserzusatz u. Umkristallisieren aus wenig Eisessig weitere 0,25 g gewonnen. Die zur Analyse noch 2mal aus wenig Eisessig gereinigte Substanz schmilzt bei 249°.

$C_{24}H_{12}O_5Br_2$. Ber. C 53,36, H 2,24. Gef. C 53,35, H 2,52.

F. unlösl. in Ä. u. Ligroin, wenig lösl. in A., l. lösl. in Aceton, C_6H_6 u. Eisessig, s. leicht in C_6H_5Cl, $CHCl_3$ u. C_5H_5N; l. lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe; in wäßr. NaOH erst bei längerem Kochen löslich.

6',4''-Dibrom-3,3-[2'-oxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-[benzo-1'',2'' : 4,5-cumaran] $C_{22}H_{10}O_4Br_2$ (XVIII).

0,1 g von XVII wird in einer Mischung von 5 ccm Alkohol und 5 ccm 2%iger wäßr. KOH am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Der Alkohol wird von der dunkelroten Lösung größtenteils abdestilliert. Beim Ansäuern mit HCl scheiden sich dunkelrote Flocken ab, während die Flüssigkeit vorübergehend grün gefärbt ist. Aus 5 ccm Alkohol erhält man in fast quantitat. Ausbeute quadratische Blättchen, die bei gründlichem Trocknen im Vak. ihren Kristallalkohol abgeben und dann bei 306° schmelzen.

$C_{22}H_{10}O_4Br_2$. Ber. C 53,04, H 2,03. Gef. C 53,72, H 2,50.

Unlösl. in Ligroin, s. wenig in Ä., mäßig in $CHCl_3$ u. C_6H_6, s. leicht in Aceton, Eg., C_6H_5Cl und in wäßr. NaOH; k. konz. H_2SO_4 löst ihn leicht mit grüner Farbe.

4',4''-Dibrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1' : 2,3-furan] $C_{22}H_{12}O_2Br_2$ (XX).

5,2 g inneres Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (XIX) werden in einer Mischung von 250 ccm Eisessig, 1,2 ccm konz. H_2SO_4 und 0,8 ccm H_2O 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei völlige Lösung eintritt.

Aus der schwach gelb gefärbten Lösung fällt Wasser 5,2 g farbloser, schmaler Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 171° schmelzen.

$C_{22}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 56,42, H 2,58. Gef. C 56,20, H 2,76.

Schwer lösl. in Ligroin, k. konz. H_2SO_4 und in wäßr. NaOH; l. lösl. in den gebräuchl. organ. Lösungsm.

4',4''-Dibrom-4-[2''-acetoxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1': 2,3-furan] $C_{24}H_{14}O_3Br_2$ (XXI).

5 g von XX werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 50 ccm Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose dreiseitige Prismen vom Schmp. 179°.

$C_{24}H_{14}O_3Br_2$. Ber. C 56,48, H 2,77. Gef. C 56,73, H 2,96.

Wenig lösl. in Ligroin u. kaltem A.; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 und in wäßr. NaOH.

2,6,4'-Tribrom-3-[2'-acetoxy-naphthyl-(1')]-4,5-benzo-cumaron $C_{24}H_{13}O_3Br_3$ (XXII).

A. 2 g von XXI werden in 100 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, bei Zimmertemp. allmählich mit einer Lösung von 0,86 g CrO_3 (3 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. u. 10% Überschuß) in 50 ccm Eisessig versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der entstandene grünlichgelbe Niederschlag wird mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 216° (Aufarbeitung der Mutterlaugen siehe XXIII).

B. Derselbe Körper wird auch, wie folgt, erhalten: 0,2 g von XXI werden in 10 ccm Eisessig gelöst und kalt mit 0,06 g Brom versetzt. Das Brom wird sofort aufgenommen. Die durch Wasserzusatz erhaltene Fällung wird aus wenig Eisessig oder aus viel Alkohol umkristallisiert. Die mikroskopischen Täfelchen von rhombischem Umrisse schmelzen bei 216° und geben mit den unter A gewonnenen keine Depression des Mischschmp.

$C_{24}H_{13}O_3Br_3$. Ber. C 48,93, H 2,23, Br 40,70.
Gef. A. C 48,91, H 2,22, Br 40,43;
B. C 48,89, H 2,15.

Wenig lösl. in Ligroin u. A., leicht in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 u. wäßr. NaOH.

6-Brom-3,3-[2'-acetoxy-4'-oxo-1',4'-dihydro-naphthylen-(1',1')]-2-oxo-4,5-benzo-cumaran $C_{24}H_{13}O_5Br$ (XXIII).

Die bei der Darstellung von XXII nach A erhaltenen Eisessig-Mutterlaugen werden mit Wasser versetzt. Der entstehende Niederschlag wird mit verd. Essigsäure ausgekocht und mehrmals aus wenig Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert. Die Kristalldrusen sind tiefdunkelgrün, in der Aufsicht fast schwarz. Auf Zusatz einer Spur CrO_3 schlägt diese dunkle Färbung (ein beigemengtes Chinhydron?) in hellorange um. Aus verd. Essigsäure oder aus viel Alkohol erhält man orangefarbige sechskantige Stäbchen vom Schmp. 238°.

$C_{24}H_{13}O_5Br$. Ber. C 62,47, H 2,82, Br 17,34. Gef. C 62,42 H 2,82, Br. 17,28.

Unlösl. in Ligroin, wenig lösl. in A., l. lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; unlösl. in k. konz. H_2SO_4 u. in wäßr. NaOH.

Inneres Acetal des Bis-[4,6-dibrom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds $C_{22}H_{10}O_2Br_4$ (XXIV).

12,5 g 4,6-Dibrom-2-oxy-naphthalin werden in 200 ccm wasserfreier Ameisensäure gelöst, mit 7,5 g feinst gepulvertem Glyoxalnatriumbisulfit versetzt, mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr über Nacht stehen gelassen und schließlich noch 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene violette Niederschlag abfiltriert. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zusatz von Glyoxalnatriumbisulfit und Sieden noch etwas Produkt gewinnen. Im ganzen werden so 9,7 g (75% d. Th.) an rohem Acetal gewonnen. Die Entfernung eines beigemengten violetten Farbstoffes ist schwierig und gelingt am besten durch seine Zerstörung mit NaOH. Zu diesem Zwecke wird die Substanz entweder in 1000 ccm heißem Pyridin gelöst oder besser nach feinem Zerreiben in einer Mischung von 60 ccm Chlorbenzol und 120 ccm Alkohol in der Wärme suspendiert. Diese Lösung bzw. Suspension wird nun mit NaOH schwach alkalisch gemacht, wobei die Farbe in gelbbraun umschlägt. Nach kurzem Digerieren am Wasserbade und dem Erkalten wird die nunmehr schwach rosa gefärbte Substanz abfiltriert und aus der 60fachen Menge Chlorbenzol umkristallisiert. Sie schmilzt bei 324° und läßt sich im CO_2-Strome unter einem Drucke von 1 mm Hg bei 280° unzersetzt sublimieren.

$C_{22}H_{10}O_2Br_4$. Ber. C 42,21, H 1,61. Gef. C 42,03, H 1,83.

Umkristallisierbar auch aus Pyridin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, f. unl. in den übrigen gebräuchlichen organ. Lösungsm. und in k. konz. H_2SO_4.

4',6',4'',6''-Tetrabrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1' : 2,3-furan] $C_{22}H_{10}O_2Br_4$ (XXV).

5 g von XXIV werden feinst zerrieben und in einer Mischung von 150 ccm Eisessig, 150 ccm Chlorbenzol, 3 ccm 98%iger Schwefelsäure und 2 ccm Wasser 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei nach 7 Stdn. bereits völlige Lösung eintritt. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser, mit Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Durch Einengen der Chlorbenzollösung und durch Fällen mit Ligroin erhält man das Rohprodukt, das aus wenig Benzol oder Eisessig, eventuell mit Tierkohle umkristallisiert wird. Die farblosen Blättchen oder halbkugelförmigen Drusen schmelzen bei 249°.

$C_{22}H_{10}O_2Br_4$. Ber. C 42,21, H 1,61. Gef. C 42,46, H 1,84.

Unlösl. in Ligroin u. $CHCl_3$, l. lösl. in h. A., Aceton, C_6H_6, C_6H_5Cl u. Eg.; l. lösl. schon in der Kälte in C_5H_5N; unlösl. in k. konz. H_2SO_4; schwer lösl. erst in der Hitze in stark verd. NaOH.

4',6',4'',6''-Tetrabrom-4-[2''-oxy-naphthyl-(1'')]-[naphtho-2',1' : 2,3-furan] $C_{24}H_{12}O_3Br_4$ (XXVI).

2 g von XXV werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man sechseckige Tafeln, die nach kurzer Sinterung bei 213° schmelzen.

$C_{24}H_{12}O_3Br_4$. Ber. C 43,15, H 1,81. Gef. C 42,97, H 1,94.

Unlösl. in Ä., A., Aceton; mäßig lösl. in h. $C_5H_{11}OH$, Eisessig u. Ligroin; l. lösl. in h. C_6H_6, $CHCl_3$ u. Essigsäureanhydrid; l. lösl. schon in kaltem Pyridin; unl. in k. konz. H_2SO_4.

6,6′,4″-Tribrom-3,3-[2′-acetoxy-4′-oxo-1′,4′-dihydro-naphthylen-(1′,1′)]-2-oxo-[benzo-1″,2″ : 4,5-cumaran] $C_{24}H_{11}O_5Br_3$ (XXVII).

2 g von XXVI werden in 150 ccm CrO_3-beständ. Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit einer Lösung von 0,95 g CrO_3 (3 Atome Sauerstoff u. 50% Überschuß) in Eisessig versetzt. Nach 5stünd. Stehen wird 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Durch Fällen mit Wasser und fraktioniertes Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhält man aus den leichter löslichen Anteilen (schwerer lösliche Anteile siehe unten) orangegelbe Spieße, die nach kurzer Sinterung bei 254° schmelzen.

$C_{24}H_{11}O_5Br_3$. Ber. C 46,56, H 1,79. Gef. C 46,66, H 2,17.

F. unl. in Ä. u. Ligroin; wenig lösl. in h. A., l. lösl. in h. Aceton, Eg. u. C_6H_6; l. lösl. schon in der Kälte in C_6H_5Cl, $CHCl_3$, C_5H_5N u. konz. H_2SO_4.

Aus den beim Fällen mit Wasser zuerst ausfallenden Anteilen (siehe oben) konnte ein bei 231° schmelzendes, aus Eisessig in gelben Spießen kristallis. Produkt der Zusammensetzung $C_{24}H_{11}O_8Br_3$ isoliert werden.

$C_{24}H_{11}O_8Br_3$. Ber. C 43,21, H 1,66, Br 35,94. Gef. C 43,26, H 1,88, Br 36,38.

Es ist als weiteres Abbauprodukt von XXVI zu betrachten und hat vielleicht die Struktur XXVIII.

Mechanische Messung chemischer Bindefestigkeiten.

Von

A. Smekal (Graz, früher Halle).

Experimentelle Unterlagen

von

W. Klemm (Oberkochen, früher Halle).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Eigene frühere Untersuchungen hatten ergeben, daß im Mikroritzversuch erhaltene bruchfreie Ritzspuren durch unmittelbare Überwindung der chemischen Bindekräfte des geritzten Stoffes gebildet werden. Die mikrointerferometrische Auswertung solcher Ritzspuren kann daher zur mechanischen Messung dieses meist nur in winzigen Raumteilen der Festkörper verwirklichten hohen Kohäsionsoptimums benutzt werden.

Die Voraussetzungen für relative Bestimmungen dieses als Ultrahärte bezeichneten Kohäsionsmaßes werden insbesondere für das Stoffpaar Silikatglas—Plexiglas genauer diskutiert. Die verfügbaren Unterlagen ergeben für das Verhältnis der Ultrahärten beider Stoffe den Faktor 5, was mit dem Stärkeverhältnis der Si—O-Hauptvalenzbindungen des raumnetzpolymeren Silikatglases zu den Nebenvalenzbindungen zwischen den Kettenmolekülen des Polymethacrylsäuremethylesters befriedigend zusammenstimmt. Die Untersuchungen werden auf Kristalle spröder und plastischer Stoffe ausgedehnt.

I.

Das Zerbrechen fester Körper bedeutet die Lösung chemischer Bindungen. Entsteht die Bruchfläche in allen Teilen gleichzeitig, wie man vorstellen zu dürfen geglaubt hat, dann sollten die Bindungsfestig-

keiten aus der aufgewendeten Brucharbeit berechenbar sein. Der Zerreißversuch erfolgt indes unter merklich geringeren Spannungen als den erwarteten; die Diskrepanz ist von Stoff zu Stoff verschieden groß und kann über drei Zehnerpotenzen betragen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die überwiegende Menge der Festkörper keinen gleichförmigen Bau besitzt und daher keine gleichmäßige Anspannung zuläßt. Jede Besonderheit, die eine örtliche Steigerung der beabsichtigten Spannungsverteilung ergibt, begünstigt vorzeitige Bruchauslösung, wodurch die äußere Bruchbeanspruchung sinkt und eine *gleichzeitige* Überwindung der molekularen Bindekräfte längs der Bruchfläche ausgeschlossen wird. Der Bruch beginnt am Ort der höchsten Spannungsspitze und nimmt einen von der gewählten Beanspruchungsart und der Körperbeschaffenheit abhängenden räumlich-zeitlichen Verlauf, aus dem unmittelbare Beziehungen zur Stärke der chemischen Bindekräfte nicht mehr ersichtlich sind.

Die Notwendigkeit der gegebenen Beschreibung der Bruchauslösung durch körperfeste Spannungsspitzen folgt aus einfachen Festigkeitsversuchen, die zur Ausschaltung von Anisotropieeinflüssen mit anorganischen oder organischen Gläsern ausgeführt werden können. Die Bruchflächen zeigen stets Feinstrukturen, welche den Ort des Bruchbeginnes kenntlich machen[1]. Damit findet man, daß der Biegebruch zylindrischer Glasstäbe in mehr als 99% aller Versuche nicht von der stärkst gespannten Faser ausgeht, sondern von Oberflächenstellen mit merklich kleineren Biegespannungen[2]. An solchen Stellen müssen sich also Spannungsspitzen befunden haben, deren Höhe die Beanspruchung der stärkst gespannten Faser übertraf, weil der Bruch sonst von der letzteren ausgegangen wäre. Eine Übersicht über die oberflächliche Verteilung solcher ortsfester Spannungsspitzen erhält man am besten mittels kantiger Biegestäbe aus dem zäheren Plexiglas. Beansprucht man solche Balken etwa bis 80% ihrer Biegefestigkeit, so werden auf der gewölbten Fläche vorhandene Orte mit Spannungsspitzen durch das Auftreten grabenartiger Vertiefungen sichtbar, die senkrecht zur Richtung der Biegezugspannung verlaufen[3] und ein unterschiedliches Tiefenwachstum aufweisen, das als Maß für die örtliche Spannungsüberhöhung gelten darf. Derartige Versuche sind überdies dazu geeignet, die langsame Anfangsphase der Bruchfortpflanzung sichtbar zu machen. Zur Messung der darauffolgenden beschleunigten Bruchausbreitung und

[1] Z. B. bei *A. Smekal*, Festigkeitseigenschaften spröder Körper. Ergebn. exakt. Naturwiss. **15**, 106—188 (1936).

[2] Versuche mit *E. Ullmann*, 1944.

[3] *A. Smekal*, Diskussionstagung Marburg/L.: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen, 1950. Kolloid-Z. **120**, 117—118 (1951). Aufnahme von *D. Wapler*.

der konstanten hohen Endgeschwindigkeit der Bruchfortpflanzung bei Silikatgläsern konnten höchstfrequente Ultraschallvorgänge benutzt werden[4].

Da sämtliche Brucherscheinungen der genannten sowie zahlreicher kristalliner Festkörper durch ortsfeste Spannungsspitzen ausgelöst werden, können sie für eine unmittelbare mechanische Beurteilung der Stärke von chemischen Bindekräften nicht herangezogen werden.

II.

Eine neue Sachlage entsteht, sobald die mechanische Beanspruchung auf Raumgebiete beschränkt wird, in denen keine Spannungsspitzen auftreten. Wenn die Abmessungen dieser Gebiete sehr klein sind, muß man an Stelle von Zug- oder Biegeversuchen zur Anwendung von Eindruck- oder Ritzbeanspruchungen übergehen. Als Werkzeug dient irgendein härterer Körper, der unter Ausschaltung seines Gewichtes in geeigneter Weise belastet wird. Die beim technischen Ritzversuch üblichen Lasten erzeugen gröbere Eindrücke bzw. Ritzfurchen, die auf spröden Stoffen aus Einsprüngen oder Splitterbrüchen bestehen und damit offensichtlich wiederum unter Mitwirkung von Spannungsspitzen zustande kommen. Wird die Belastung des Ritzwerkzeuges immer mehr herabgesetzt, dann stellt sich unterhalb einer von den beteiligten Stoffen und Körperformen abhängigen Grenzbelastung ein neues Stoffverhalten ein, indem keine Bruchflächen mehr gebildet werden, jedoch Spuren oder Eindrücke, die durch gleichförmige plastische Stoffverdrängung entstehen[5]. In einem benachbarten Lastbereich können beide Arten von Bildungen nebeneinander auftreten.

Im „Mikroritzversuch" erhaltene Ritzbahnen auf Glasoberflächen erscheinen auch bei übermikroskopischer Auflösung[6] als bruchfreie flache Auskehlungen, die von niedrigen seitlichen Wällen begleitet sein können[5]. Die mikroskopische und mikrointerferometrische Untersuchung der Kontaktflächen der Ritzwerkzeuge ergibt zu den Ritzbahnen komplementäre Bildungen, so daß jede einzelne bruchfreie Ritzspur durch eine individuelle Rauhigkeit des Ritzwerkzeuges gezogen wird[7]. Richtung und Ausmaß der zugehörigen Stoffverschiebungen sind am bequemsten an Ritzbahnkreuzungen bei Dunkelfeldbeleuchtung, mikrointerferometrisch oder im Phasenkontrast feststellbar[5]. Der zugehörige Energie-

[4] *A. Smekal*, Glastechn. Ber. **23**, 57—67, 186—189 (1950).

[5] *W. Klemm* und *A. Smekal*, Naturwiss. **29**, 688—690 (1941).

[6] *Th. Marx*, *W. Klemm* und *A. Smekal*, Naturwiss. **31**, 143—144 (1943).

[7] *A. Smekal* (mit *W. Klemm*), Nova Acta Leopoldina (N. F.) **11**, 527—535 (1942); Powder Metallurgy Bull. **4**, 121—126 (1949); Ind. Diamond Rev. **10**, 73—76 (1950). — Ferner *W. Klemm* und *A. Smekal*, erscheint in den Glastechn. Ber. **24** (1951).

bedarf ergibt sich durch Bestimmung der verbrauchten Ritzarbeit und der bewegten Stoffmenge. Seine Größenordnung entspricht einer unmittelbaren Überwindung der chemischen Bindekräfte[8].

Dieses Ergebnis ist einleuchtend, da die Entstehung von bruchfreien Ritzbahnen eben nur durch Vermeidung von Spannungsspitzen hervorbringenden Materialstellen zustande kommen kann. Bei Verbreiterung oder Vertiefung der einzelnen Ritzspuren durch Vergrößerung der Belastung des Ritzwerkzeuges setzen die ersten Bruchbildungen tatsächlich in der engeren Nachbarschaft einer Spur ein, so daß der räumliche Zusammenhang der Ritzbeanspruchung mit der Hervorbringung einer Spannungsspitze erkennbar ist. Derartige Beobachtungen können zur Ermittlung der Mindestabstände der spannungsempfindlichen Materialstellen benutzt werden.

Ein zweiter Weg zur Bestimmung der im Mikroritzversuch wirksamen Beanspruchungen gründet sich auf das Verhältnis der benutzten Ritzlast zu der sie tragenden gesamten Kontaktfläche, falls letztere im Verlaufe des Ritzvorganges eine merklich ebene, quasi-stationäre Ausbildung erfährt. Die Größe der Kontaktfläche kann dann einfach als Flächeninhalt der geglätteten Endfläche des Ritzwerkzeuges bestimmt werden. Auch die auf diesem Wege erhaltenen Druckspannungen besitzen die Größenordnung der Stärke der molekularen Bindefestigkeiten.

Aus beiden Verfahren ist ersichtlich, daß die im Mikroritzversuch überwundene Kohäsionsgrenze der Festkörper den Charakter einer molekularen Fließgrenze besitzt.

III.

Nachdem der Mikroritzversuch ein unmittelbares molekulares Kohäsionsmaß liefert, kann er zur mechanischen Messung chemischer Bindefestigkeiten angewendet werden. Da Absolutbestimmungen auf diesem Wege vorerst nur eine größenordnungsmäßige Festlegung liefern, empfiehlt sich die Ausführung von Relativbestimmungen unter Wahrung möglichst übereinstimmender Versuchsbedingungen. Hierzu wird man auf den zu vergleichenden Stoffen bei identischer Beschaffenheit und Stellung des Ritzwerkzeuges durch geeignete Wahl der Ritzbelastungen möglichst übereinstimmende Ritzbahnen herstellen. Dann sind die für beide Stoffe bewegten Stoffmengen und Kontaktquerschnitte gleich, so daß sich die molekularen Fließgrenzen der beiden Körper in erster Näherung wie die beiden Ritzbelastungen verhalten sollten.

Um auch hier wieder die Mitwirkung von Anisotropieeinflüssen auszuschalten, sind zwei glasig-amorphe Stoffe verschiedener chemischer Bindungsart miteinander verglichen worden, ein gewöhnliches Silikat-

[8] *A. Smekal*, Naturwiss. **30**, 224—225 (1942); Nova Acta Leopoldina, l. c.

glas und das organische Plexiglas. Silikatgläser sind räumliche Netzwerke aus SiO_4-Tetraedern mit gemeinsamen Eckpunkten, zwischen die andere Oxyde eingelagert sind; Stoffverschiebungen können hier also nur unter Überwindung von Si—O-Hauptvalenzbindungen stattfinden. Demgegenüber besteht Plexiglas oder Polymethacrylsäuremethylester aus hochmolekularen Hauptvalenzketten, die durch Nebenvalenzkräfte aneinander geheftet sind, so daß für Stoffverschiebungen

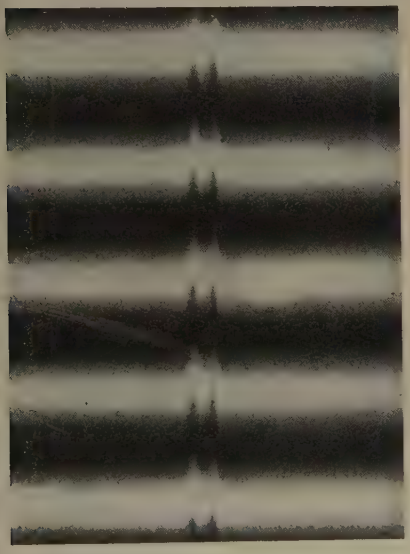


Abb. 1. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträgerglas. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, $\lambda = 546\,m\mu$, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

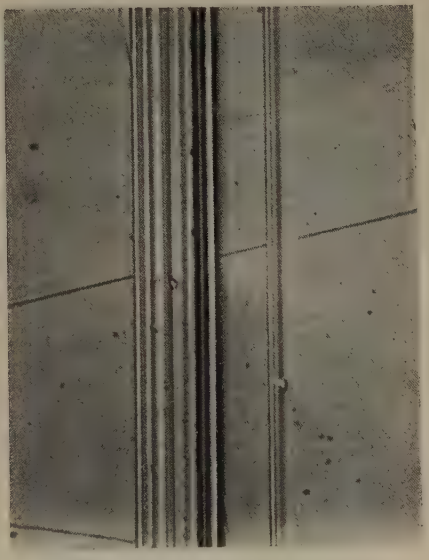


Abb. 2. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Busch-Metaphot, Auflicht-Hellfeld, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

hier nur die Überwindung der weit schwächeren Nebenvalenzbindungen erforderlich sein sollte. —

Als Ritzwerkzeug, das chemisch unbeeinflußt und auch mechanisch möglichst unverändert bleiben soll, kommt auch für viele andere Stoffpaare vor allem Diamant in Betracht. Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde ein gewöhnlicher Schreibdiamant benutzt, da ein zugerichteter Diamant von der Gestalt der *Vickers*-Pyramide eines Mikrohärteprüfers eine geringere Vergleichsempfindlichkeit gegeben haben würde. Um strenge Wiederholbarkeit der Stellung der Diamantspitze zu gewährleisten, wurde ihre Fassung in Dreikantführung angebracht. Die in der Werkstatt gebaute Ritzapparatur erlaubte das Eigengewicht des Ritzwerkzeuges mittels Waagebalken und Laufgewicht auszugleichen, so daß die jeweilige Ritzbelastung stets leicht angebbar war.

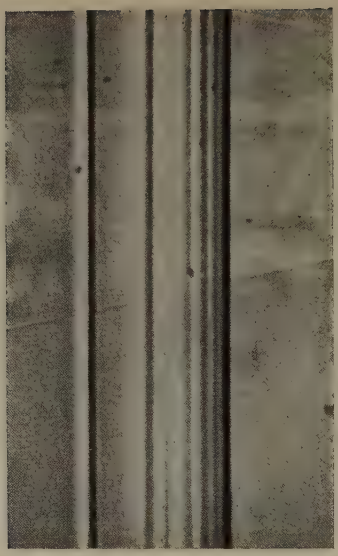


Abb. 3.

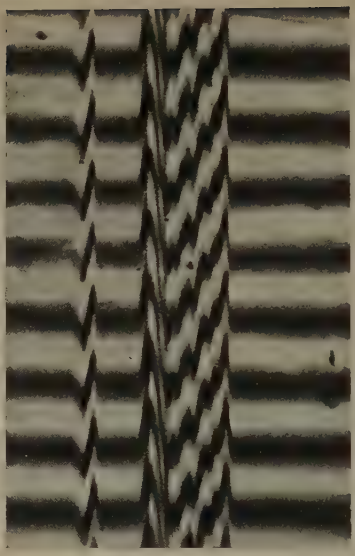


Abb. 4.

Abb. 5.

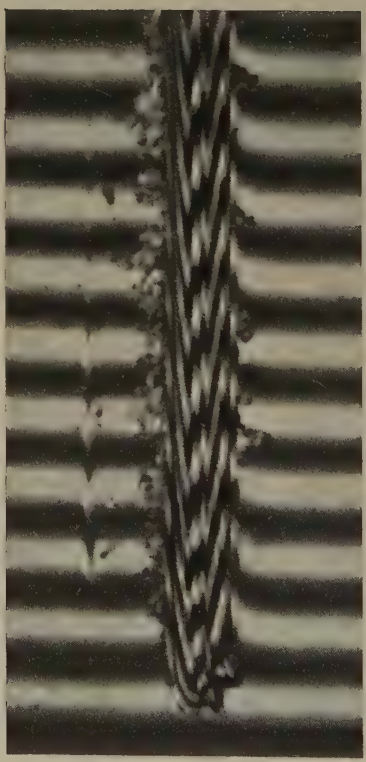


Abb. 6.

Die plattenförmigen Proben wurden mittels eines auf Lagerkugeln laufenden Wagens durch Gewichtszug unter der ritzenden Spitze hinweggezogen.

Die auf Plexiglas („M 279“) und auf Silikatglas (Objektträgerglas) erhaltenen Ritzbahnen sind sämtlich bei dem Abbildungsmaßstab 920 : 1 mikrophotographisch festgehalten worden. Die davon nachstehend wiedergegebenen Aufnahmen sind teils mit dem *Zeiß*-Mikroskop Lumipan in Grünfilter-Licht mit Phasenkontrastoptik erhalten worden (Abb. 3 und 5), teils mit dem *Zeiß*-Mikroskop-Interferometer nach *Linnik* im Lichte der grünen Quecksilberlinie (Abb. 1, 4 und 6). Nur Abb. 2 stellt ein gewöhnliches Auflicht-Hellfeldbild im *Busch*-Mikroskop Metaphot dar, bei dem die schwierige Einstellung solcher kontrastarmer Objekte aus dem Durchlicht-Dunkelfeld übernommen wurde. Die das gleiche Ritzergebnis betreffenden Aufnahmen (Abb. 2, 3 und 4, sowie Abb. 5 und 6) stellen jedesmal den gleichen Objektausschnitt dar, wie an verschiedenen Einzelheiten leicht nachprüfbar ist.

IV.

Der erste Vergleich gelte den mit der gleichen Diamantbelastung von 8 g erhaltenen Ritzbahnen auf Silikatglas (Abb. 1) und auf Plexiglas (Abb. 2, 3, 4). Das Silikatglas zeigt hier eine äußerst schwache 3fache Spur, die nur interferometrisch abgebildet werden konnte. Die Tiefen der beiden seitlichen Auskehlungen betragen 0,18 und 0,16 μ, ihre Breiten je 1,6 μ; die mittlere Auskehlung ist nicht ausmeßbar, auch das Vorhandensein begleitender Wälle kann nicht mit Sicherheit beurteilt werden. Bei Plexiglas dagegen liefert die Ritzbelastung von 8 g eine breite vielspurige Bahn, die in einigem Abstande von einer Einzelspur begleitet wird. Die grabenartige Hauptbahn ist von hohen Wällen begleitet; für ihre größte Tiefe ergibt das Interferometerbild 0,33 μ, für ihre Breite 6,5 μ, für die Höhe des größten Walles 0,45 μ. Die Tiefe der einzelnen Nebenspur beträgt etwa 0,15 μ, ihre Breite etwa 1,6 μ, die Höhe des nur auf der einen Seite entwickelten Walles 0,15 μ.

Unter der Last von 8 g dringt die Diamantspitze in Plexiglas somit etwa doppelt so tief ein wie in Silikatglas, wobei die Kontaktfläche eine

Abb. 3. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Lumipan, Grünfilterlicht, Positiver Phasenkontrast, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 2.

Abb. 4. Ritzbahn auf Plexiglas M 279. Diamantbelastung 8 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, λ = 546 mμ, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 2 und Abb. 3.

Abb. 5. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträgerglas. Diamantbelastung 30 g. Zeiß-Lumipan, Grünfilterlicht, Positiver Phasenkontrast, Apertur 0,65, Abbildungsmaßstab 920 : 1.

Abb. 6. Ritzbahn auf feuerpoliertem Objektträgerglas. Diamantbelastung 30 g. Zeiß-Mikroskop-Interferometer, Apertur 0,60, λ = 546 mμ, Abbildungsmaßstab 920 : 1. Gleicher Bildausschnitt wie Abb. 5.

beträchtliche Zunahme erfährt. Unter der kaum tatsächlich zutreffenden Voraussetzung, daß alle Einzelkontakte kreisförmig wären, errechnet sich eine Zunahme der Kontaktfläche auf das Achtfache. Jedenfalls entnimmt man aus diesen Ergebnissen, daß die molekularen Fließgrenzen der beiden Stoffe beträchtlich verschieden sind und daß der Sinn dieser Verschiedenheit jenem der Bindungsunterschiede für Haupt- und Nebenvalenzen entspricht.

Die Ritzbelastung 8 g gehört für Plexiglas jenem Lastbereich an, in dem hin und wieder bereits Bruchvorgänge ausgelöst werden. Wegen der für die benutzte Diamantspitze besonders charakteristischen einzelnen Nebenspur wurde versucht, das gleiche Ritzbild am Silikatglas mit vergrößerter Ritzlast zu erhalten. Die Nebenspur fehlte noch bei 15 g, erschien, allerdings nur am Ritzbeginn, bei 30 g und war bei 40 g durchlaufend vorhanden (wenn auch hier noch bei Ritzbeginn verstärkt) — worauf die Versuche aus äußeren Gründen nicht mehr weitergeführt werden konnten. Der Anfangsverlauf der mit 30 g Belastung am Silikatglas erhaltenen Ritzbahn ist in Abb. 5 und 6 wiedergegeben.

Die Gegenüberstellung der Phasenkontrast- und der Interferometeraufnahme mit den zugehörigen Bildern (Abb. 3 und 4) der Plexiglas-Ritzbahn zeigt weitgehende Entsprechungen, so daß bei noch größerer Ritzlast volle Übereinstimmung möglich erscheint. Dem die Plexiglas-Hauptbahn auf der Seite der einzelnen Nebenspur begleitenden hohen Wall entspricht als verdrängte Glassubstanz das längs der Silikatglas-Hauptbahn — nachträglich — zersplitterte Glasmaterial. In dieser Sekundärwirkung offenbart sich eine die Aufsuchung voller Identität der Ritzbilder möglicherweise einschränkende Nebenerscheinung. Doch ist aus den bei erhöhter Ritzlast erhaltenen Silikatglas-Ritzbildern zweifelsfrei erkennbar, daß zur Erzielung übereinstimmender Ritzbilder beim Silikatglas mindestens die 5fache Ritzlast (40/8) erforderlich ist als beim Plexiglas. Diese zweite Vergleichsmöglichkeit ergibt somit zahlenmäßig, daß die Verschiedenheit der Haupt- und Nebenvalenzbindefestigkeiten von Silikat- und Plexiglas mindestens eine halbe Größenordnung beträgt — ein Resultat, das mit der bereits erhaltenen weniger scharfen Aussage gut zusammenstimmt.

Für einen strengeren Vergleich der Ritzbilder bei so beträchtlichem Unterschied zwischen den molekularen Fließgrenzen wäre es empfehlenswert, ein bei kleinerer Ritzbelastung erhaltenes Ritzbild von Plexiglas als Vergleichsbild festzuhalten oder den Vergleich unter Einschaltung einer geeigneten Zwischensubstanz in zwei Schritten auszuführen.

V.

Die mikrophotographische Feststellung der Abb. 5 und 6, daß die Diamantspitze am Beginne des Mikroritzvorganges tiefer in das Silikat-

glas eindringt als die gleichförmig bewegte Spitze, zeigt, daß ein möglichst exakter Vergleich von Ritzbahnen auch die Zeit- bzw. Geschwindigkeitsverhältnisse zu berücksichtigen hat. Zeiteffekte sind bereits im Bereiche der gröberen Mikrohärteprüfung[9] bekannt geworden. Welche Ursachen dafür können hier in Frage kommen, wo eine unmittelbare Überwindung molekularer Bindungsfestigkeiten durch den Ritzvorgang gegeben ist?

Bei der oben gebrachten kurzen Beschreibung des „Mikroritzversuches" ist nur die Bedeutung des zur Bildung bruchfreier Ritzbahnen erforderlichen mechanischen Arbeitsbedarfes hervorgehoben worden, nicht aber das weitere Schicksal dieses Energiebetrages, der notwendigerweise stets die Größenordnung der Schmelzwärme der geprüften Substanz besitzt. Da nach Ablauf des mechanisch bewirkten Übereinandergleitens der Molekularbausteine einer neuerlichen Betätigung ihrer chemischen Bindekräfte keine Behinderung mehr entgegensteht, muß der größte Teil der mechanischen Ritzarbeit in der verdrängten Substanzmenge als Wärmeenergie wiederauftreten und die phänomenologische Reibungswärme des Vorganges darstellen[8]. Die *verschobene* Stoffmenge befindet sich somit kurzdauernd im hocherweichten Zustande und befähigt zu thermisch-plastischen Formänderungen. Durch Wärmeleitung an die Nachbarschaft wird diese Verformungsfähigkeit vorübergehend auch der Umgebung mitgeteilt. Ein gewisser Anteil des Wärmeüberschusses wird ferner auf das Ritzwerkzeug übergeführt, ein weiterer durch Konvektion an die Atmosphäre verlorengehen.

Die mechanisch bewirkten Stoffverschiebungen als Grundvorgang des „Mikroritzversuches" werden demnach durch thermische Folgeprozesse ergänzt, die auch ihrerseits gewisse Formänderungen ermöglichen. Die letzteren sollten an ihrer zeitlichen Trägheit erkennbar sein und auch eine gewisse Temperaturempfindlichkeit aufweisen.

Die größtmögliche Ausnutzung der thermischen Folgeprozesse scheint bei geringsten Ritzgeschwindigkeiten vorzuliegen, da der Fortgang des Ritzens der Wärmeleitung hier noch nicht zuvorkommt. Je größer die Ritzgeschwindigkeit, desto größer die Wärmemenge, deren erweichende Funktion für ein zusätzliches Eindringen des Ritzwerkzeuges verlorengeht. Da man annehmen darf, daß die anfängliche Ritzgeschwindigkeit klein ist und erst allmählich — nach einem Ritzweg von insgesamt $80\,\mu$ — einen stationären Endwert erreicht (Größenordnung 1 cm/sec), scheint die Abnahme der Eindringtiefe längs der Anlaufstrecke als thermische Sekundärwirkung verständlich zu sein. — Für die Aufsuchung übereinstimmender Ritzbilder bei so verschiedenen Stoffen, wie Silikat- und Plexiglas, empfiehlt es sich, die wärmebeeinflußten Sekundärwirkungen

[9] *E. O. Bernhardt*, Z. Metallkunde **33**, 135 (1941).

möglichst auszuschalten. Dagegen dürfte die Benutzung übereinstimmender anstatt korrespondierender Temperaturen bei Ausführung der Ritzversuche belanglos sein, falls die Versuchstemperatur keiner der Schmelztemperaturen nahesteht.

Weitere Folgeerscheinungen der Wärmeentbindung beim Mikroritzversuch beruhen auf der schnellen oberflächlichen Abkühlung der verdrängten Stoffmengen. Dabei schrumpft die erstarrende Oberflächenhaut und wird durch das heißere Innere vorübergehend unter Zugspannung gesetzt, wodurch anschließende Zerstörung namentlich von scharf profilierten „Wällen" begünstigt werden mag. Die Richtung dieser Zugspannungen verläuft quer zur Ritzrichtung; nach eingetretenem Temperaturausgleich kehrt sich das Spannungsverhältnis um, wodurch die Oberflächenhaut unter Druckspannung gerät. Das Vorhandensein einer über die gesamte Ritzbahnbreite erstreckten oberflächennahen Druckspannungsschicht ist von *W. Klemm* an Silikatgläsern durch spontane Bruchbildungen in der darunter befindlichen Zugspannungsschicht nachgewiesen worden[10]. Diese parallel zur Ritzbahnbreite verlaufenden oberflächennahen Druckspannungen ergeben infolge der Querdilatation parallel zur Ritzbahn gerichtete Zugspannungen, welche auch ihrerseits in scharf profilierten „Wällen" nachträgliche Bruchvorgänge auslösen können und dabei zu streckenweise zusammenhängender Abtrennung solcher Wallbildungen führen. Diese oftmals gewendelten „Locken" sind auch bei verschiedenen bruchfrei geritzten Sinteroxyden festgestellt[11]; ihr Spannungsgehalt ist von *W. Klemm* für Silikatglas aus den gefundenen elastischen Verkürzungen ermittelt worden[12]. Die zu Abb. 5 und 6 bereits hervorgehobene „Wall"zerstörung könnte einen ähnlichen Ursprung besitzen, aber auch auf die beim oberflächlichen Erstarren des Walles aufgetretenen Querzugspannungen zurückzuführen sein.

Die stationäre Ansammlung einer gewissen Wärmemenge an der Kontaktfläche auf Seite des Ritzwerkzeuges erscheint für eine Diamantspitze unbedenklich. Immerhin ist vorauszusehen, daß die bei Silikatglas gegenüber Plexiglas beträchtlich höhere Kontakttemperatur stärkeren oxydativen Abbau der Kontaktfläche begünstigt, wodurch eine besondere Überprüfung ihres Unverändertseins bei quantitativen Vergleichsversuchen nahegelegt wird.

Die vorstehende Übersicht über die thermischen Sekundärerscheinungen beim bruchfreien Mikroritzversuch ergibt, daß dadurch keine wesentliche Beeinflussung der Versuchsergebnisse zustande kommt.

[10] *W. Klemm*, Naturwiss. **30**, 312—314 (1942).

[11] *E. Ryschkewitsch*, Glastechn. Ber. **20**, 166—174 (1942). — Dazu *W. Klemm*, ebenda **20**, 346—347 (1942).

[12] *W. Klemm*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

VI.

Die hier berichteten Ergebnisse bestätigen die Möglichkeit, durch mikrointerferometrische Auswertung bruchfreier Ritzspuren vergleichende mechanische Bestimmungen der Stärke der chemischen Bindekräfte in Festkörpern auszuführen.

Indem dieses Verfahren unmittelbar die molekularen Kohäsionskräfte betrifft, unterscheidet sich sein Ergebnis von allen bisherigen mechanischen Kohäsionsmaßen dadurch, daß es alle abweichenden Kohäsionszusammenhänge ausschließt, von denen die übrigen Kohäsionsmaße in den unterschiedlichsten Formen beeinflußt sind. Es mißt das Optimum der Festkörperkohäsion, ohne dessen Kenntnis die Bedeutung jener zusammengesetzten Kohäsionsmaße unverständlich bleiben muß. Da es einen Eindringwiderstand ermittelt, besitzt es den Charakter eines Härtemaßes und soll als „Ultrahärte" („superhardness") bezeichnet werden.

Die in der vorliegenden Arbeit besonders erörterte Bestimmung der (relativen) Ultrahärte von Silikat- und Plexiglas betrifft den einfachsten Fall quasi-isotroper Festkörper, wobei Anisotropien der Ultrahärte von vornherein ausgeschlossen sind. Vorversuche an einkristallinem Quarz und Korund haben gezeigt, daß diese anisotropen Körper unter genügend kleinen Ritzbelastungen ebenfalls bruch- und splitterfreie Ritzspuren ergeben, so daß an diesen und anderen Kristallen die Anisotropien der Ultrahärte aufgesucht werden können.

Die bisher geprüften Stoffe waren deshalb gewählt, weil ihr gewöhnliches Festigkeitsverhalten in Raumtemperatur allgemein als spröde bekannt ist, so daß ihre bruchfrei-plastischen Stoffverschiebungen im Mikroritzversuch besonders dazu geeignet sind, als grundlegend neues mechanisches Stoffverhalten gewürdigt zu werden. Ein ähnlich grundlegender Wechsel im Stoffverhalten scheint jedoch auch an Stoffen mit ausgeprägter kristallographischer Gleitebenenplastizität möglich zu sein[13]. Die den Ritzbahnspuren gleichartigen Furchen der optischen Strichgitter[14] zeigen bei den auf vielkristallinem Metall geritzten *Rowland-* und *Blythswood*-Gittern keine feldweisen Änderungen der Furchenform, wie sie zu erwarten wären, wenn die Furchenbildung beiderseits der Grenzen benachbarter Kristallkörner durch Plastizität längs kristallographisch verschieden orientierter Gleitebenensysteme zustande gekommen wäre.

---

[13] Vgl. dazu jetzt auch die unseren bruchfreien Ritzspuren nahekommenden Ritzfurchen an Metallen bei *J. R. Whitehead*, Proc. Roy. Soc. A **201**, 109—124 (1950).

[14] Unveröffentlichte Mikroaufnahmen von *W. Klemm*, 1945. Zu den bei der Herstellung der Gitterfurchen auf Glas und Metall benutzten Diamantbelastungen vgl. *L. C. Glaser*, Z. techn. Phys. **7**, 31—42 (1926), und *H. Manley*, Ind. Diamond Rev. **9**, 294—297, 332—338 (1949).

Zur Frage der partiellen Acylierung des Insulins.

Von

H. Bretschneider und **K. Biemann.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Im Besitze einer einfachen Methode zur selektiven Acylierung von Hydroxylgruppen von Oxyaminoverbindungen (mit nicht tertiärer Aminogruppe), deren Brauchbarkeit sich nicht nur in der Phenyl-alkanolaminreihe[1], sondern auch an biogenen Oxyaminoverbindungen ganz anderer Typen wie Aneurin, ferner einer Aminosäure und ihres Dipeptides (Tyrosin und Glycyltyrosin)[2] bewährt hatte, schien es interessant, der Frage der partiellen Acylierung des Insulins näherzutreten. Zweck dieser Zeilen soll es nicht nur sein, unsere Befunde mitzuteilen, sondern auch, da sie nur an sehr kleinen Insulinmengen erhoben werden konnten, zu einer erwünschten Nachprüfung durch andere Anlaß zu geben.

Versuche zur partiellen Acetylierung von proteinartigen Wirkstoffen wurden bereits am Pepsin[3], Insulin[4] und am Tabakmosaikvirus[5] vorgenommen. Allen Versuchen ist die Anwendung von Keten gemeinsam, von welchem erkannt wurde, daß es zuerst die Aminogruppen erfaßt und erst nach längerer Einwirkungszeit die phenolischen Hydroxylgruppen der Tyrosinreste acetyliert. Zur analytischen Verfolgung dieser stufenweisen Acetylierung benützte *Herriot*[3] die Abnahme des freien Aminostickstoffs nach *van Slyke*, anderseits die Abnahme der freien Tyrosinhydroxyle, bestimmt nach *Folin-Wu*. Von *Stern*[4] wurde dieselbe Arbeitsmethodik, sowohl die präparative als auch die analytische auf das Insulin übertragen.

---

[1] *H. Bretschneider*, Mh. Chem. **76**, 368 (1946).
[2] *H. Bretschneider*, Mh. Chem. **81**, 647 (1950).
[3] *R. M. Herriot*, J. gen. Physiol. **19**, 283 (1935).
[4] *K. G. Stern*, J. biol. Chemistry **122**, 371 (1938).
[5] *G. Schramm*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **274**, 267 (1942).

Der biochemische bzw. biologische Effekt der stufenweisen Acetylierung von Pepsin, gemessen an der fermentativen Fähigkeit in vitro und von Insulin, gemessen an der Blutzuckererniedrigung in vivo, ist nach genannten Autoren ein paralleler. Zunehmender Acetylierungsgrad schwächt die Wirksamkeit anscheinend nicht, solange nur Aminogruppen erfaßt werden, während nach Acetylierung der Tyrosinreste ein starker Abfall der Wirksamkeit zu beobachten ist. Es wurde daraus der Schluß gezogen, daß freie Tyrosinreste essentiell für die physiologische Wirksamkeit der beiden genannten Stoffe sind.

Dieser Schluß bezüglich der Bedeutung freier Tyrosinreste erschien im Falle des Insulins einer Überprüfung wert. Versuche am Adrenalin hatten nämlich gezeigt, daß durch die partielle Acetylierung der Phenolhydroxyle zum 3,4-Diacetoxyadrenalin[6] ein von Adrenalin pharmakologisch nicht unterscheidbarer Körper entstanden war[7]; das heißt, daß der Organismus wahrscheinlich die Fähigkeit besitzt, solche Phenolacetylgruppen rasch abzuspalten; ein gleiches wäre danach von einem acetylierten Insulin zu erwarten, welches ebenfalls parenteral verabfolgt wird. Es scheint somit durchaus möglich, daß bei der prolongierten Keteneinwirkung auf Insulin außer Tyrosinresten noch andere funktionelle Gruppen, welche essentiell sein könnten (z. B. Guanidinoreste), mit erfaßt wurden. Daß bei Pepsin eine Wirkungsabnahme gefunden wird, ist bei der *in-vitro*-Prüfung desselben verständlich.

Wir versuchten daher, Insulin (I) in ähnlicher Weise, wie sie zur Darstellung des 0-Acetyl-glycyltyrosinhydrochlorids beschrieben, zu acetylieren. Das in HCl-gesättigtem Eisessig suspendierte Insulin wird mit Acetylchlorid reagieren gelassen und darauf der Trockenrest auf schonende Weise hergestellt (II). In ähnlicher Weise wurde ein Insulinpräparat derselben Herkunft mit Eisessig-Chlorwasserstoff allein behandelt (III). Das erste Produkt (II) erwies sich als in Wasser wesentlich schlechter löslich als das zweite (III). Zur Prüfung des Acetylierungsgrades bedienten wir uns der von *Herriot*[3] ausgearbeiteten Methodik, die eine zirka 80%ige Acetylierung der Tyrosinreste anzeigte. Ein Präparat ungefähr desselben Acetylierungsgrades (87%) von *K. G. Stern*[4] zeigte nur mehr 0,6 Einheiten pro mg. Die physiologische Prüfung unseres Acetylinsulins (II), für die wir Herrn Professor *Schaumann* auch an dieser Stelle danken möchten, zeigte im Vergleich mit unbehandeltem Insulin (I) und Chlorwasserstoff-Eisessig behandeltem Insulin (III) praktisch *keine* Abnahme der Aktivität. Damit erscheint folgendes bewiesen: 1. die partielle Acetylierung der freien Phenolhydroxyle der Tyrosinreste des Insulins beeinflußt dessen hormonale Wirksamkeit *nicht*. 2. Die Methode der

[6] *H. Bretschneider*, Mh. Chem. **77**, 385 (1947).
[7] Privatmittlg. von weiland Prof. Dr. *R. Rößler*, Wien.

Salzacylierung ist erstaunlicherweise auch auf einen in mancher Hinsicht so labilen Eiweißkörper wie Insulin übertragbar*.

Experimenteller Teil.

(K. Biemann.)

Acetylierung von Insulin in salzsäure-gesättigtem Eisessig mit Acetylchlorid.

2mal ausgefrorener Eisessig wurde mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. In 1,5 ccm davon wurden 20 mg kristallisiertes Insulin (I) suspendiert, das aber nur teilweise in Lösung ging. Auf Zusatz von 0,5 ccm Acetylchlorid trat Trübung ein; das Reaktionsgemisch erwärmte sich praktisch nicht. Nach mehrstündigem Stehen unter Silikagelverschluß wurde das ungelöste, zusammengebackene Insulin nochmals mit einem Glasstab zerrieben, um eine bessere Verteilung zu erzielen.

Nach insgesamt 18stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch im Vakuumexsikkator über Silikagel entgast und dabei auch das Acetylchlorid abgedampft. Durch die Verdunstungskälte erstarrte der Eisessig und wurde dann zur Schonung des Insulins im Eisverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde 3mal mit absol. Äther verrieben, abgehebert und getrocknet.

Es resultierte ein Pulver, das sich in reinem Wasser und — im Gegensatz zum Ausgangsmaterial — in n/1000 Salzsäure nicht gut löste: (II).

Insulin-Chlorhydrat.

Um die Einwirkung von Eisessig-HCl allein auf Insulin bezüglich Löslichkeit, physiologischer Aktivität und chemischer Reaktionen festzustellen, wurde Insulin gleicher Herkunft[8] genau so behandelt wie im oben beschriebenen Versuch, mit dem Unterschied, daß kein Acetylchlorid zugesetzt wurde.

Es resultierte ein Produkt (III) gleichen Aussehens, das sich jedoch von (II) wie auch vom Ausgangsmaterial durch die gute Löslichkeit in reinem Wasser unterscheidet.

Prüfung des Acetylierungsgrades mit Folin-Reagens[9].

Diese Methodik wurde von *Herriot*[3] beschrieben und auch von *K. G. Stern*[4] zur Prüfung des Acetylierungsgrades der Tyrosingruppen seiner Acetylinsulin-Präparate verwendet.

---

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Erst kürzlich (März 1951) wurde uns durch das Entgegenkommen der NOVO Terapeutisk Laboratorium A/S, Kopenhagen, eine sehr interessante Arbeit von *K. Hallas-Möller* (NYT Nordisk Forlag, Arnold Busck, Kopenhagen 1945) über die Acylierung von Insulin durch Phenylisocyanat im Original bekannt, die zur Auffindung eines neuen protrahiert wirkenden Insulinderivates führte. Anläßlich der Diskussion anderer Acylierungsreaktionen (S. 178) kommt der Autor bezüglich der Deutung der Ketenversuche von *K. G. Stern* und *A. Whites* zu der gleichen Annahme, wie sie von uns oben geäußert wurde: „With a longer reaction (sc. of the Ketene) the phenolic groups are attacked, and prior to this, or perhaps parallel with it, the guanidine groups, the result being inactivation".

[8] Insulin, International Standard, 1 mg = 22 I E., National Institute of Medical Research, London, NW 3.

[9] *Folin-Ciocalteu*, J. biol. Chemistry **73**, 627 (1929).

Die Messung nach der sogenannten „pH 8-Methode" wurde prinzipiell gleich wie von *Herriot* angegeben, ausgeführt. Jedoch wurde einerseits wegen der Schwerlöslichkeit des Insulins bei diesem pH eine Endkonzentration von 6 m Harnstoff hergestellt (was auch *Stern* bereits angibt) und anderseits aus praktischen Gründen die Konzentration der Einzelbestandteile etwas verändert, ohne jedoch an der endgültigen Zusammensetzung der Meßlösung etwas zu ändern. Als Testsubstanz wurde Tyrosin und zum Vergleich das in einer vorhergehenden Arbeit[2] beschriebene O-Acetyl-tyrosin-hydrochlorid verwendet.

Verwendete Lösungen: Von Tyrosin und Acetyltyrosin kamen Stammlösungen zur Verwendung (B, C), während von den Insulinproben Einwaagen gemacht wurden, die zur Erreichung eines gleichen Endvolumens in der entsprechenden Menge Harnstofflösung (A) gelöst wurden.

A: 60%ige Harnstofflösung.

B: l-Tyrosin: 10,507 mg und 4,7 ccm 0,0124 n HCl ad 100,0 ccm Lösung A (1 ccm = 0,105 mg l-Tyrosin).

C: O-Acetyltyrosin-Hydrochlorid: 6,595 mg ad 50,0 ccm Lösung A (1 ccm = 0,132 mg Acetyltyrosin-HCl = 0,0916 mg Tyrosin).

D: *Folin*-Reagens (1 Teil) mit Wasser (4 Teile) verdünnt.

E: Phosphatpuffer: 60 ccm 0,5 m K_2HPO_4, 34 ccm n NaOH und 6 ccm Wasser.

Zur kolorimetrischen Bestimmung wurden nun 3,0 ccm B (bzw. 3,0 ccm C oder eine 0,3 mg Tyrosin entsprechende Insulinmenge[10] in 3,0 ccm A) mit 4,5 ccm A, 2,5 ccm D und 2,5 ccm E versetzt und die Farbintensität (bei $\lambda = 460$ und $E = 0{,}75$) mit dem Leitz-Photometer gemessen. Bei Zimmertemp. veränderte sich der Wert nach 30 Min. nicht mehr und wurde abgelesen. Die Lösungen zeigten einen pH-Wert von 8.

Da die Lösung auch ohne Tyrosin bzw. Insulin eine schwache Blaufärbung zeigte, wurde auch dieser Leerwert und zwei weitere, niedere Tyrosinkonzentrationen gemessen, um den Tyrosingehalt der Probelösungen graphisch ermitteln zu können (Eichkurve Abb. 1 und Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßergebnisse (alle Messungen am Photometer nach Leitz mit Filter $\lambda = 460$, Extinktion = 0,75).

Nr.	Einwaage	in mg	Ablesung mm	Tyrosin		
				in mg	in % frei	in % acetyliert
1	l-Tyrosin	0,315	4,8			
2	„	0,063	17,9			
3	„	0,0315	22,0			
4	leer	—	27,5			
5	O-Acetyl-tyrosin-HCl	0,393[11]	22,4	0,026	9,45[12]	90,55[12]
6	Insulin:					
	(I)	2,622	5,85	0,289	11,0[12, 13]	
7	(II)	2,293	19,2	0,051	2,22[12]	80[14]
8	(III)	2,661	5,7	0,297	11,15[12]	

[10] Berechnet unter Annahme eines Tyrosingehaltes des Insulins von 12%. Vgl. *H. Fraenkel-Conrat*, Ann. Rev. Biochem. **12**, 276 (1943).

[11] Ist 0,275 mg Tyrosin äquivalent.

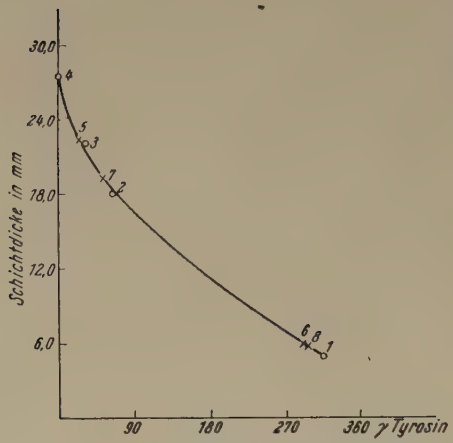


Abb. 1. Eichkurve zur kolorimetrischen Tyrosinbestimmung (vgl. Tab. 1).

Biologische Prüfung (durchgeführt von Prof. Dr. *O. Schaumann*, Pharmakognostisches Institut Innsbruck):

Geprüft wurde das Acetylderivat (II), das nur mit Eisessig-Salzsäure behandelte Produkt (III) und zum Vergleich das als Ausgangsmaterial verwendete Insulin (I).

Es wurden Lösungen von (I) und (III) bei pH 4,0, enthaltend 0,192 mg/ccm, hergestellt. (II) löste sich auch bei diesem pH nur teilweise, es wurde daher in Suspension injiziert.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß beide Produkte, (II) und (III), praktisch keine Verminderung der hormonalen Wirksamkeit gegenüber (I) zeigen.

Tabelle 2. Blutzuckersenkung am Kaninchen.

Lösungen	mg	ccm		mg/ccm	pH
		Wasser	n/100 HCl		
(I)	0,911	4,64	0,11	0,192	4,0
(II)	0,986	4,98	0,15	0,192	3,5
(III)	0,917	4,67	0,10	0,192	4,2

Blutzucker: in mg-%.

Stdn.	(I)		(II)		(III)	
	A	B	A	B	A	B
0	108	88,5	112	87	124	92,5
1	80	63,5	93	61	78[15]	61,5
2	—	61,5	—	67,5	—	63,5
3	107	77	112	65,5	117	52[15]
4	—	73	—	86,5	—	87

Versuchsreihen: A = 12. 4. 1949; B = 13. 4. 1949.

[12] Bezogen auf Einwaage.
[13] Sollwert nach *H. Fraenkel-Conrat*, l. c. 12%.
[14] Bezogen auf im Insulin enthaltenes Tyrosin.
[15] Fällt heraus.

Zur Kenntnis des α-(1′-Piperidino)-β,β-dimethyl-γ-oxy-butyrolactons.

Von

H. Bretschneider und **H. Haas.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 5. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

In einer vorangehenden Mitteilung[1] wurde die Darstellung des Toluolsulfonsäureesters des d(-)α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-butyrolactons (I) beschrieben sowie seine durch Alkali bewirkte Hydrolyse bzw. sein Zerfall, bei welcher Toluolsulfonsäure und Ausgangslacton bzw. Formaldehyd und β,β-Dimethylacrylsäure als Spaltstücke entstanden. Der ebenfalls dargestellte *racemische* Tosylester diente als Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit, die sich die Synthese basisch substituierter Lactone zum Ziele setzte, aber aus äußeren Gründen vor der angestrebten Einführung an sich physiologisch aktiver, komplizierterer basischer Reste abgebrochen werden mußte.

An Verbindungen, welche mit der hier angestrebten in nahem Zusammenhang stehen, sind das von *E. Fischer*[2] hergestellte, von *M. D. Armstrong*[3] genauer untersuchte Lacton der α-Amino-γ-oxybuttersäure zu nennen, sowie der einfachste Grundkörper unserer Reihe mit primärer Aminogruppe, das von *Th. Wieland*[4] und von *F. W. Holly*[5] hergestellte α-Amino-β,β-dimethyl-γ-oxybutyrolacton. Über Synthesen anders konstituierter, basisch substituierter Lactone berichtet eine interessante Arbeit von *E. Walton*[6].

Für die Reaktion des (I) mit organischen Basen ist ein Versuch mit Benzylamin charakteristisch, der zeigte, daß beim Erhitzen eines äqui-

---

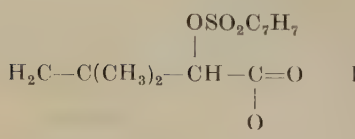
[1] *H. Bretschneider* und *H. Haas*, Mh. Chem. **81**, 945 (1950).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 106 (1907).
[3] J. Amer. chem. Soc. **70**, 1756 (1948).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 324 (1948).
[5] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3088 (1948).
[6] J. chem. Soc. London **1945**, 315.

molaren Gemisches in erster Reaktion Öffnung des Lactonringes unter Bildung des γ-Oxy-α-tosyloxy-β,β-dimethylbuttersäure-benzylamids (II) erfolgt. Der Versuch, beim Umsatz von (I) mit Piperidin diese zu einem unerwünschten Verbrauch des Amins führende Nebenreaktion durch Erhitzen des Na-Salzes von (I) in methanolischer Lösung mit 1 Mol Piperidin zu vermeiden und so direkt zum gesuchten Lacton (III) zu gelangen, führte nur in geringer Ausbeute zu diesem. Es wurde daher (I) mit 3 Mol Piperidin zum Umsatz gebracht; nach Abtrennung der nicht basischen Anteile konnte (III) als kristallin erstarrende Masse vom Schmp. 33° erhalten werden. Aus der Lösung des kristallisierten und hoch schmelzenden Hydrochlorids der Lactonbase scheidet Kalilauge ein Öl ab, das beim Kochen in Lösung geht. Aus dieser Lösung ist durch CO_2 keine Abscheidung zu erzielen. Das kristallisierte Jodmethylat des Piperidinolactons (IVa) wurde einerseits mit AgCl in ein kristallisiertes Chlormethylat (IVb) verwandelt, anderseits mit Ag_2O behandelt. Die Analyse des kristallisierten Reaktionsproduktes der Ag_2O-Behandlung zeigte, daß kein *Hofmann*-Abbau eingetreten war, sondern das Betain (V) gebildet wurde. Dafür sprachen auch die Löslichkeitseigenschaften des Reaktionsproduktes (schwere Löslichkeit in Äther, leichte in Wasser). Die wäßrige Lösung von (V) reagiert völlig neutral. Durch die bei zirka 170° durchgeführte thermische Zersetzung des Betains (V) wird neben anderen nichtidentifizierten Produkten das Lacton (III) rückgebildet, dessen Nachweis durch die Mischprobe der Chlorhydrate erfolgte.

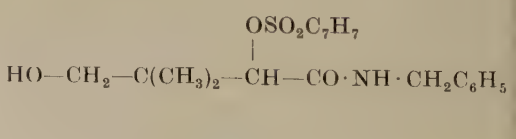
Die pharmakologische Untersuchung des Chlorhydrats von (III) und des Chlormethylats (IVb) ergab, daß es sich um sehr schwach wirksame bzw. unwirksame Verbindungen handelt. Beobachtbar waren eine geringe Blutdrucksenkung, schwache spasmolytische Wirkung in großen Dosen und eine nur angedeutete, jedenfalls nicht spezifische Antiadrenalinwirkung. — (IVb), im Nematodentest auf vermicide Wirksamkeit geprüft, erwies sich als völlig unwirksam.

Wir danken der wissenschaftlichen Abteilung der Hoffmann-La Roche A. G. Basel für die Ausführung der pharmakologischen Prüfung, der Hoffmann-La Roche A. G. Wien für die Förderung dieser Arbeit.

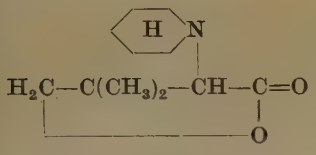
Formelschema.



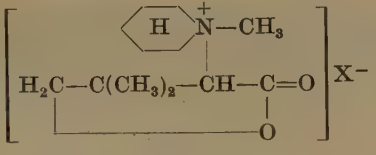
(I)



(II)

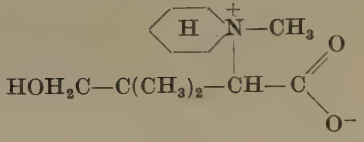


(III)



(IV)

(IV a): X = J
(IV b): X = Cl



(V)

Experimenteller Teil.

(H. Haas.)

d-(+)-α-Tosyloxy-γ-oxy-β,β-dimethyl-buttersäurebenzylamid (II).

5,68 g (I) wurden mit 2,14 g (1 Mol bezogen auf I) Benzylamin 3 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die resultierende, in der Wärme klare Schmelze wurde in $CHCl_3$ gelöst und zur Entfernung nicht umgesetzten Benzylamins mit 1 n HCl ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde mit Soda entsäuert und mit konz. Kochsalzlösung nachgewaschen. Als Trockenrest verblieben 7,43 g einer kristallinen Masse, die nach 1maligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser den konstanten Schmp. 110 bis 111° zeigte (5,2 g, das sind 70% d. Th.). $[\alpha]_D = +46{,}5°$ ($\alpha = +9{,}3$, $c = 20$, $CHCl_3$).

$C_{20}H_{25}O_5SN$ (391,26). Ber. C 61,34, H 6,44. Gef. C 61,23, H 6,55.

Umsatz des Natriumsalzes von d,l-(I) mit Piperidin in methanol. Lösung.

10,08 g d,l- (I) wurden mit 1 Äquivalent 1 n Natriummethylatlösung in das Alkalisalz[1] übergeführt und mit 3,56 ccm Piperidin (1 Mol bezogen auf I) 10 Stdn. im Autoklaven unter NaJ-Zusatz (10% eines Äquiv.) auf 120° Badtemp. erhitzt. Der noch stark piperidinhaltige Vakuumeindampfrest wurde mit 1 n HCl (klare Lösung) 1 Std. am Wasserbad rückflußerhitzt, nach dem Erkalten sodaalkalisch gemacht (Trübung) und mit Äther ausgezogen. Als Ätherеindampfrest wurden 2,3 g eines leicht beweglichen Öles erhalten, welches der Kugelrohrdestillation bei 0,5 mm unterworfen wurde. Bei 75 bis 80° Luftbadtemp. ging eine farblose Fraktion (1,85 g) über, die stark basisch reagierte. 1,1 g des Destillats wurde durch Äther-Salzsäure in ein Chlorhydrat übergeführt, wobei 0,22 g eines Kristallisats vom Zersp. 244 bis 245° (Block) erhalten wurden. Ein Mischschmp. mit Piperidinchlorhydrat (Schmp. 244°) ergab eine merkliche Depression, nicht jedoch die Mischprobe mit dem im untenstehenden Versuch erhaltenen Hydrochlorid von (III).

Direkte Kondensation von d,l-(I) mit Piperidin.

11,36 g d,l- (I) wurden mit 3 Äquiv. Piperidin (10,21 g) 13 Stdn. im Ölbad (Steigrohr) auf 110° erhitzt. Die beim Erkalten teilweise kristallisierende, bräunliche Schmelze wurde mit warmem Äther digeriert (Kristallisation). Die nach dem Erkalten (Eiswasser) abgesaugten Kristalle wurden mehrmals mit Äther nachgewaschen. Es resultierten 9,4 g (86% d. Th.) toluolsulfonsaures Piperidin (Sublimation ab 120° auf dem *Kofler*-Apparat, identifiziert durch Überführung in das Piperidinpikrat). Der Ätherreindampfrest wurde mit 1 n HCl bis zur stark kongosauren Reaktion versetzt und am Wasserbad 3 Stdn. rückflußerhitzt. Das sich beim Erkalten abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen. Diese nicht basischen Anteile (1,17 g, das sind 10% des eingesetzten Materials) waren uneinheitlich und konnten durch Äther in eine „S"-haltige, leicht lösliche Ölfraktion und ein ebenfalls „S"-haltiges schwerlösliches Kristallisat (0,13 g) vom Schmp. 109 bis 113° zerlegt werden, wurden aber nicht weiter untersucht.

Die saure Lösung der basischen Anteile wurde karbonatalkalisch gemacht, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und der Trockenrest im Vak. hergestellt (4,9 g Öl). Durch Vakuumdestillation bei 0,8 mm wurde in 0,41 g eines öligen, kristallisierenden basischen Vorlaufes und in die bei 110° siedende Hauptmenge (3,7 g, das sind 45% d. Th.) getrennt. Die Hauptfraktion kristallisierte auf Impfen durch, Schmp. 30 bis 33°. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkoholen und Aceton, schwer löslich in Wasser, dem sie eine eben deutlich alkalische Reaktion erteilt. Zur Analyse gelangte das *(III)-Hydrochlorid*: 1,2 g kristallisierte Base wurden in 2,5 ccm Äthanol gelöst und das Chlorhydrat mit Äther-Salzsäure hergestellt (1,4 g). Zur Reinigung wurden 0,2 g unter Erwärmen in absol. Alkohol gelöst und erkaltet mit Äther bis zur stark milchigen Trübung versetzt. Das Chlorhydrat kristallisierte nach einigem Stehen aus (0,17 g). Der konst. Zersp. liegt bei 244 bis 245°. Das Salz läßt sich bei 0,5 mm und 90 bis 120° Luftbadtemp. unzersetzt sublimieren.

$C_{11}H_{20}O_2NCl$ (233,62). Ber. C 56,50, H 8,63, N 6,00.
Gef. C 56,52, H 8,71, N 5,97.

Beim Behandeln des (III)-Hydrochlorids mit 1 n Lauge in der Wärme tritt rasch Lösung der abgeschiedenen Base ein (Öffnen des Laktonringes). Sättigen mit CO_2 scheidet jedoch das Ausgangsmaterial nicht mehr ab.

Jodmethylat (IVa.) 8,07 g Base wurden in 10 ccm Aceton gelöst und mit 10 ccm Jodmethyl im Bombenrohr 7 Stdn. auf 90° (Ölbadtemp.) erhitzt. Die beim Erkalten der Lösung beginnende Kristallisation wurde durch Ätherzugabe vervollständigt. Es wurden 12,4 g (89% d. Th.) eines gut wasserlösl. Kristallisats erhalten, das bei 197° u. Zers. schmilzt. Zur Analyse wurde mit Methanol-Äther umgefällt und der konstante Zersp. von 198° erhalten.

$C_{12}H_{22}O_2NJ$ (339,1). Ber. C 42,46, H 6,54, J 37,43.
Gef. C 42,40, H 6,58, J 37,44.

Chlormethylat (IVb.) 5 g Jodmethylat der Base (III) wurden in 70 ccm Wasser gelöst und unter Zugabe von 15 g AgCl 16 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach Entfernung des Halogensilbers wurde der Eindampfrest hergestellt und das erhaltene Öl mehrmals mit Aceton-Äther behandelt und so zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 3,3 g (zirka 90% d. Th.). Zur Reinigung wurde aus Methanol-Äther umgefällt und der konstante Schmp. 233 bis 234° erhalten. Die Substanz schmilzt teilweise bei 140°, erstarrt jedoch

wieder unter Dunkelfärbung (*Kofler*-Apparat). Das Chlormethylat scheint etwas hygroskopisch zu sein, es ist gut löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Zur Analyse gelangte das bei 0,02 mm und 118° getrocknete Präparat.

$C_{12}H_{22}O_2NCl$ (247,64). Ber. C 58,15, H 8,95, Cl 14,32.
Gef. C 58,05, H 8,85, Cl 14,50.

Betain (V). 4,8 g Jodmethylat (IVa) wurden in 70 ccm Wasser gelöst und mit frisch bereitetem Silberoxyd (aus 7,5 g $AgNO_3$) zirka 17 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt und das Filtrat (Blaubandfilter) zur Entfernung von kolloidalem Silberoxyd 6 Stdn. mit 2 g Aktivkohle geschüttelt. Der Vakuumeindampfrest der Wasserlösung betrug 2,8 g (87% d. Th.) eines rein weißen Kristallisats vom Zersp. 167 bis 170°. Zur Reinigung wurde aus Methanol-Äther umgefällt, wonach der konstante Zersp. von 175 bis 176° erhalten wurde. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert völlig neutral.

$C_{12}H_{23}O_3N$ (229,19). Ber. C 62,83, H 10,12, N 6,11.
Gef. C 62,63, H 10,15, N 6,11.

Thermische Zersetzung des Betains (V). 0,2 g (V) wurden in einem offenen Kugelrohr im Luftbad bei ansteigender Temp. erhitzt, bis eine Badtemp. von 170° erreicht war. Es entwichen stark basisch riechende Dämpfe, eine geringe Menge destillierte innerhalb des Rohres. Das darauf bei 0,2 mm und 90° Luftbadtemp. erhaltene, teilweise kristalline Destillat (0,15 g) wurde mit ätherischer Salzsäure behandelt. Es resultierten 0,02 g Kristalle, die sich nach Schmp. und Mischprobe als (III)-Hydrochlorid erwiesen.

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

Die Bestimmung des Palladiums.

Von

E. Gagliardi und **R. Pietsch.**

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 10. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

In Fortführung der Untersuchungen über die Fällbarkeit der verschiedenen Metallionen als Sulfide mit Thioformamid sollen nunmehr die Platinmetalle in den Kreis der Arbeiten einbezogen werden.

Die günstigeren Bedingungen, die Thioformamid gegenüber Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff bietet[1], wurden bei der Fällung des Palladiums als Sulfid angewendet. Im allgemeinen wird Palladium in der Literatur als dasjenige der Platinmetalle bezeichnet, das durch Schwefelwasserstoff relativ leicht zu fällen ist. Es sind hier saure und neutrale Lösungen vorgeschrieben; darüber finden sich Angaben schon bei *Claus*[2] sowie bei *Zürcher*[3]. Auch quantitativ wird in der analytischen Chemie die Fällung von Platinmetallen mit Schwefelwasserstoff verwendet.

Um eventuelle Unterschiede in der Fehlergrenze gegenüber der Fällung mit Schwefelwasserstoff aufzuzeigen, wurde unter analogen Bedingungen wie bei der Fällung mit Thioformamid auch mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dieser Vergleich bezieht sich auf Heiß- und Kaltfällung und auf die verschiedenen Säurekonzentrationen.

Experimenteller Teil.

Lösungen.

a) Thioformamid wurde in 10%iger wäßr. Lösung verwendet. Das Reagens wurde jeweils mittels einer Bürette der Lösung zugesetzt.

[1] *E. Gagliardi* und *A. Loidl*, Z. analyt. Chem. **132**, 33 (1951).

[2] *C. Claus*, Beitrag zur analytischen Chemie der Platinmetalle. Dorpat. 1854.

[3] *M. Zürcher*, Beitrag zur Analyse der Platinmetalle. Dissertation, Weida, 1929.

b) Palladium lag in Form einer Natrium-Palladium(II)-Chloridlösung vor, deren Titer durch Fällung mit Natriumformiat[4] ermittelt wurde. Die Fällung mit Thioformamid wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Zu der abpipettierten Menge Na_2PdCl_4-Lösung wurde die für die gewählte Normalität nötige Menge HCl zugegeben und auf insgesamt 100 ml mit Wasser verdünnt.

Fällung in der Hitze.

Die Palladiumlösung wird bis zum ersten Blasenwerfen erhitzt. Dann wird ein Rührwerk eingeschaltet — es genügt aber auch Rühren mit einem Glasstab — und Thioformamid zugegeben, einige Min. gewartet, das Rührwerk abgestellt, absitzen gelassen und durch Weißbandfilter filtriert. Nur bei höherer Säurekonzentration ist eine Filtration durch Blaubandfilter nötig, was an der fehlenden Klarheit der überstehenden Lösung erkannt wird. Diese Trübung tritt bei einer Säurekonzentration von über 4 n auf und ist auch durch Zusatz von NH_4Cl nicht zu beseitigen.

Der Niederschlag fällt in der Hitze und bei niederen Säurekonzentrationen sofort mit schwarzbrauner Farbe. Nur bei Säurekonzentrationen über 4 n ist kurze Zeit eine gelbe bis orange Farbe des Niederschlages zu erkennen, die jedoch gleich verschwindet und in schwarzbraun übergeht. Die gesamte Fällung erfordert 2 bis 3 Min.

Fällung in der Kälte.

Zur Palladiumchloridlösung wird die abgemessene Thioformamidlösung vorsichtig so zugegeben, daß sie sich als eine Schicht an der Oberfläche der Lösung befindet. Bei geringer Säurekonzentration bildet sich an der Grenzfläche schnell, bei hoher langsam ein hellgelber Schleier aus, der nach einiger Zeit orange und dann rotbraun wird. Dann bilden sich Flocken und die Lösung durchmischt sich von selbst. Ein sofortiges Durchmischen mittels Glasstabes ist nicht zu empfehlen, da in diesem Falle kein flockiger Niederschlag, sondern lediglich eine milchige Trübung entsteht. Die Fällung war bis zu einer Säurekonzentration von 4 n an HCl erst nach 24 Std. quantitativ, bei noch höherer Säurekonzentration war auch nach 72 Stdn. noch keine quantitative Fällung erfolgt. Die Lösung blieb ohne eine weitere Ausscheidung von Sulfid hellgelb gefärbt und enthielt noch Pd, das nach Abstumpfen der Säure weder durch neuerliche Zugabe von Thioformamid, noch durch Zusatz von Dimethylglyoxim nachweisbar war. Erst nach Eindampfen und Auflösen in Königswasser war Pd nachweisbar. Die Fällung war nach 12 Stdn. rotbraun und wurde erst in weiteren 12 Stdn. langsam schwarzbraun, allerdings nie so dunkel wie bei der Fällung in der Hitze. Es hat vielmehr den Anschein, daß sich in der Kälte erst eine Zwischenverbindung bildet, die zum Teil wasserlöslich ist und sich langsam in der Kälte, schnell aber in der Hitze zum Sulfid zersetzt. Denn auch nach 6 Stdn. und bereits scheinbar quantitativer Fällung wird in der Kälte noch kein Geruch nach H_2S merkbar, während der Niederschlag noch rotbraun ist. Nach 24 Stdn. jedoch, nachdem der Niederschlag schwarzbraun geworden ist, war schwacher Geruch nach H_2S bemerkbar. Auch scheint hohe Säurekonzentration für die Bildung der Zwischenverbindung vorteilhaft zu sein, da die Fällung des braunen Niederschlages bei höherer Säurekonzentration sehr verzögert ist

[4] *F. P. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. II. 1943.

und die gelbe bis orange Farbe bis zu 1 Std. zu beobachten ist. Es wurde auch versucht, die Fällung aus Palladiumsulfatlösung in Schwefelsäure durchzuführen (Lösung war praktisch frei von Chlorion), um eine schnellere Fällung des Sulfids zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß sich in diesem Falle die Zwischenverbindung bedeutend ausgeprägter bildet und vor allem wesentlich länger, durchschnittlich 3 Tage hält. Erst darnach tritt langsam Nachdunkeln ein, und nach 7 bis 9 Tagen hat der Niederschlag die gleiche Farbe angenommen wie die Fällung aus salzsaurer Lösung nach 24 Stdn. Es zeigte sich also, daß salzsaures Medium für die Bildung des Palladiumsulfids vorteilhafter ist als die Fällung aus schwefelsaurer Lösung. Die Filtration des Niederschlages erfolgte auf Blaubandfilter.

Schließlich werden die Sulfidniederschläge der Heiß- und Kaltfärbung 3mal mit heißem Wasser gewaschen, im Porzellantiegel verascht und unter Luftzutritt im Glühofen bei 700° 20 Min. geglüht. Darnach wird zur Luftverdrängung kurz CO_2 durchgeleitet, 10 Min. im H_2-Strom, anschließend wieder 5 Min. im CO_2-Strom geglüht und darnach im CO_2-Strom erkalten gelassen. Ausgewogen wird Pd-Metall.

Die Fällung mit H_2S erfolgte in folgender Weise:

a) *Heißfällung.* In die fast zum Sieden erhitzte Lösung wird durch 15 Min. ein langsamer Strom von H_2S eingeleitet. Die Fällung tritt sofort ein; nach 5 Min. beginnt sich der Sulfidniederschlag grobflockig abzusetzen, und nach weiteren 15 Min. ist die Fällung beendet. Die Farbe des Niederschlages ist schwarz. Filtriert wird auf Weißbandfilter, bei höheren Säurekonzentrationen wegen Trübung auf Blaubandfilter.

b) *Kaltfällung.* In die Lösung wird bei Raumtemperatur durch 2 Stdn. ein langsamer Strom von H_2S eingeleitet. Nach kurzer Zeit erfolgt Schwärzung und nach 1 Std. beginnt sich bereits ein Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes abzusetzen. Nach 2 Stdn. ist die Fällung beendet, und die überstehende Lösung ist wie in den vorangehend beschriebenen Fällen bei niederer Säurekonzentration klar; hier kann mit Weißbandfilter filtriert werden, ansonsten mit Blaubandfilter.

Die Niederschläge werden ebenfalls 3mal mit heißem Wasser gewaschen und in der gleichen Weise behandelt wie in der Anweisung für Thioformamid angegeben.

Zur vergleichenden Fällung wurden stets 40,15 mg Pd in Form der Na_2PdCl_4-Lösung gefällt.

Fällung in der Hitze.

Normalität HCl	Mit Thioformamid		Mit Schwefelwasserstoff	
	gefunden mg	% Fehler	gefunden mg	% Fehler
0,12	39,92	— 0,57	40,15	0,0
0,59	39,69	— 1,15	39,64	— 1,3
1,08	40,21	+ 0,15	39,93	— 0,5
2,04	40,11	— 0,10	39,45	— 1,7
3,98	40,00	— 0,37	39,76	— 0,9
7,83	39,96	— 0,47	40,16	+ 0,02

Fällung in der Kälte.

0,12	39,63	— 1,3	39,71	— 1,1
0,59	39,55	— 1,5	39,94	— 0,5
1,08	39,65	— 1,2	39,42	— 1,8
2,04	39,50	— 1,6	39,52	— 1,5
3,98	39,32	— 2,1	39,71	— 1,1
7,83	39,25	— 2,2	39,79	— 0,9

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß bei der Heißfällung mit Thioformamid die Werte bei einer Säurekonzentration von 1 bis 4 n zumindest gleichwertig sind mit den unter gleichen Bedingungen mit H_2S erhaltenen Werten. Bei der Kaltfällung ist dies nicht festzustellen. Die mit Thioformamid erhaltenen Resultate sinken mit zunehmender Säurekonzentration; auch dies ist wohl als Zeichen für die Bildung einer Zwischenverbindung anzusehen, für deren Zustandekommen höhere Säurekonzentration und tiefe Temperatur vorteilhaft ist. An der analytischen Brauchbarkeit der Fällungsmethode mit Thioformamid in der Hitze ist nicht zu zweifeln. Diese Methode steht der Fällungsmöglichkeit mit H_2S an Genauigkeit in keiner Weise nach. Zudem kommt weiters die bedeutend leichtere Ausführbarkeit einer Fällung mit Thioformamid gegenüber einer Fällung mit H_2S. Sämtliche Fällungen wurden auf dem Arbeitstisch ohne Säureabzug ausgeführt. Geruchsbelästigung war kaum gegeben. Die Niederschläge mit Thioformamid fallen sehr rasch und grobflockig aus und sind mindest ebensogut, meistens besser filtrierbar und auswaschbar wie die durch H_2S erzeugten Niederschläge.

Für Lösungen mit unbekanntem Gehalt an Pd zeigt sich, daß 1 bis 2 n an Säure am günstigsten für eine Fällung mit Thioformamid in der Hitze ist. Aus diesem Grunde ist es günstig, zu der schwach sauren Palladiumsalzlösung 10 ml konz. 37%ige Salzsäure auf je 100 ml Fällungsvolumen zuzugeben. Außerdem soll möglichst für je 40 mg Pd 1 ml 10%ige Thioformamidlösung verwendet werden, weil in diesem Falle die Fällung des Sulfids am schnellsten erfolgt und die überstehende Lösung vollkommen klar und farblos ist, während bei allzu großem Überschuß an Fällungsmittel eine Trübung bemerkbar ist, die aber nicht von ausgeschiedenem Schwefel herrührt. Überschuß an Fällungsmittel bis zum 5fachen stört jedoch nicht. Es ist daher zweckmäßig, zunächst eine Grobbestimmung auszuführen oder durch einen qualitativen Vorversuch die günstigste Menge des Fällungsmittels für eine klar überstehende Lösung zu ermitteln.

In der angegebenen Weise durchgeführte Fällungen von verschiedenen Mengen Palladium ergaben folgende Werte:

Angewendet mg Pd	Gefunden mg Pd	% Fehler
253,4	253,4	0,0
160,3	159,7	— 0,4
121,1	121,4	+ 0,2
80,2	79,95	— 0,3
28,97	28,87	— 0,4

Zusammenfassung.

Palladium wird mit Thioformamid als Sulfid gefällt. Die Niederschläge fallen rasch aus und sind sehr gut filtrier- und auswaschbar. Geruchsbelästigung ist kaum gegeben. In der Hitze beträgt die Fällungsdauer 2 bis 3 Min. In der Kälte erfolgt Bildung einer Zwischenverbindung; daher ist Heißfällung vorzuziehen. Beleganalysen für Fällungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen und mit verschiedenen Mengen Palladium werden angeführt.

Über die Reduktion der Gallensäuren und ihrer Amide mit Lithiumaluminiumhydrid.

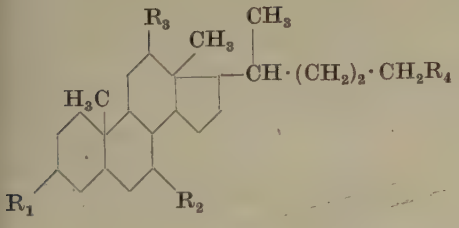
Von

F. Wessely und W. Swoboda.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Das vor wenigen Jahren in die organische Chemie eingeführte Lithiumaluminiumhydrid (LAH) mußte es ermöglichen, von den Gallensäuren — Cholsäure (3,7,12-Trioxycholansäure), Desoxycholsäure (3,12-Dioxycholansäure), Lithocholsäure (3-Oxycholansäure) und Cholansäure —, bzw. von ihren Amiden die entsprechenden prim. Alkohole bzw. prim. Amine darzustellen.



Nr.	R_1	R_2	R_3	R_4
I	OH	OH	OH	OH
II	OH	H	OH	OH
III	OH	H	H	OH
IV	H	H	H	OH
V	OH	OH	OH	NH_2
VI	OH	H	OH	NH_2
VII	OH	H	H	NH_2
VIII	H	H	H	NH_2
IX	OH	OH	OH	$N(CH_3)_2$

Unter den im experimentellen Teil näher angegebenen Bedingungen wurde so von der Cholsäure das 3,7,12,24-Tetraoxycholan I, von der Desoxycholsäure das 3,12,24-Trioxycholan II, von der Lithocholsäure das 3,24-Dioxycholan III und von der Cholansäure das 24-Oxycholan IV dargestellt.

In der Tabelle 1 sind die eigenen und die nach den älteren Reduktionsmethoden erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Wie der Vergleich der Ausbeuten ergibt, erweist sich die Reduktionsmethode mit LAH als weitaus überlegen. Außerdem können einige der bisher dargestellten

Tabelle 1.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Substanz	Darstellung										
	nach *Bouveault-Blanc*			durch Entschwefelung der Thiolester			durch Reduktion mit LAH				
	Schmp.	Umgelöst aus	% Ausbeute	Schmp.	% Ausbeute		Schmp.	Umgelöst aus	% Ausbeute	Drehung in alkohol. Lösung
I	228°[1]	C_2H_5OH	2—3	—	—		231—233°	C_2H_5OH + Äther	76	$[\alpha]_D^{15} = +37{,}9$
II	150°[1]	?	?	105—125°[4] Aceton + Benzol	?		123°	Essigester	84	—
III	179—180°[5]	Essigester	21	106—118° $C_2H_5OH + H_2O$	—		178—180°	Essigester	87,5	$[\alpha]_D^{17} = +35{,}5$
IV	105°[1]	?	?	—	—		130,5—132,5°	Essigester	94	$[\alpha]_D^{16} = +26{,}4$

[4] *G. B. Spero* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1907 (1948).
[5] *L. Ruzicka*, Helv. chim. Acta **18**, 673 (1935); $[\alpha]_D = +35{,}2$.

Oxyverbindungen nicht rein gewesen sein, da wir bei den entsprechenden Verbindungen wesentlich höhere Schmelzpunkte finden.

Die Darstellung dieser Stoffe erschien von Interesse, weil von *M. Vanghelovici*[1] für I eine schwache Digitaliswirkung in vitro am Froschherz angegeben wurde.

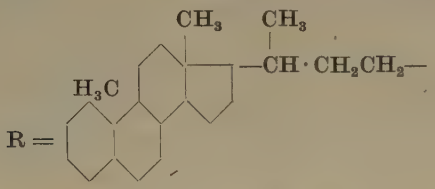
Die Präparate I bis IV und auch die später beschriebenen Stoffe V bis IX wurden auf ihre Digitaliswirkung am isolierten Froschherz geprüft, aber keine Wirksamkeit gefunden[2].

Die Reduktionsmethode mit LAH schien auch einen Weg zur leichten Gewinnung des den Gallensäuren zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffes Cholan $C_{24}H_{42}$ zu ermöglichen, der bisher nur von *H. Wieland* und Mitarbeitern[3] von der Cholansäure aus über sieben Zwischenstufen in sehr schlechter Aus-

[1] *M. Vanghelovici*, Chem. Zbl. **1937 II**, 2534.
[2] Wir danken der Hoffmann-La Roche A. G. für die Unterstützung dieser Arbeiten.
[3] *H. Wieland*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **161**, 110 (1926).

beute erhalten wurde. Auf dem durch die Formelreihe wiedergegebenen Weg ist Cholan ein leicht zugänglicher Stoff geworden.

$$RCOOH \xrightarrow[94\%]{LAH} RCH_2OH \xrightarrow[84\%]{SOCl_2} RCH_2Cl \xrightarrow[83\%]{LAH} RCH_3$$



Das bei dieser Darstellung des Cholans als Zwischenprodukt durchlaufene 24-Chlorcholan war bisher unbekannt. Es schmilzt bei 74 bis 76° und kommt als Ausgangsmaterial für Reaktionen zur Verlängerung der am C-17 gebundenen Kette und zur Darstellung anderer, den Cholanrest tragender Verbindungen in Frage. Über derartige Versuche wird später berichtet.

Zur Darstellung der Oxyamino- bzw. Aminoverbindungen V, VI, VII, VIII und IX wurden, wie im experimentellen Teil näher angeführt, die Amide der Gallensäuren, bzw. deren Formylprodukte, die zur Gewinnung der Amide dargestellt werden mußten, der Reduktion mit LAH unterworfen. Die Ausbeuten und physikalischen Konstanten der Hydrochloride, die zur Isolierung der sonst schwer rein darzustellenden Basen verwendet wurden, finden sich in Tabelle 2. Wie aus ihr hervorgeht, ist nur das 3,7,12-Trioxy-24-aminocholan V bisher in der Literatur beschrieben. Die von *S. P. James*[6] angegebenen Konstanten stimmen mit den von uns gefundenen überein. Wir haben die Oxyaminoverbindungen des Cholans dargestellt, weil uns deren bakteriostatische Wirkung, die von den englischen Autoren für das 3,7,12-Trioxy-24-aminocholan festgestellt wurde, interessierte. Die entsprechenden Versuche werden später bekanntgegeben.

Die Präparate I bis IX wurden ohne Erfolg auf ihre antirheumatische Wirkung geprüft[7].

Experimenteller Teil.

Darstellung der Verbindungen I bis IV.

Die entsprechenden Gallensäuren wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Äther in eine durchsichtige Soxhlethülse gefüllt, in dem Kolben des Soxhletapparates 3 bis 5 Mol LAH in 75 bis 150 ccm absol. Äther gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Sobald die Gallensäure quantitativ gelöst war, wurde noch $^1/_2$ Tag weitererhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 2 n HCl

[6] *S. P. James* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1946**, 665.

[7] Wir danken der Hoffmann-La Roche A. G., Basel, für die entsprechenden Untersuchungen.

Tabelle 2.

Die Schmelzpunkte wurden im Berlblock bestimmt und sind unkorrigiert.

Substanz	% Ausbeute an Hydrochlorid	Schmp.	Umgelöst aus	Drehung in alkoholischer Lösung
V	49	270—271°	C_2H_5OH + Äther	$[\alpha]_D^{18} = +33{,}1$
		267°[4]		$[\alpha]_D^{21} = +34$, $[\alpha]_D^{18} = +30^4$
VI	63	276—278°	C_2H_5OH + Äther	$[\alpha]_D^{18} = +53{,}2$
VII	75	260° sintern, gegen 300° schmelzen	C_2H_5OH + Äther	$[\alpha]_D^{20} = +32{,}4$
VIII	67	270° sintern, bei 285° klar	C_2H_5OH + HCl-halt. Aceton	$[\alpha]_D^{21} = +26{,}8$
IX	86	255° sintern, bei 260° klar	C_2H_5OH kristallisiert mit Alkohol	$[\alpha]_D^{17} = +29{,}2$

angesäuert. Die Verbindungen I bis III, die sich amorph abschieden, wurden abfiltriert. IV wurde nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen und dieser zur Entfernung eventuell nicht reduzierter Cholansäure mit verd. Natronlauge geschüttelt. Dann wurde aus den in Tabelle 1 angegebenen Lösungsmitteln bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Da die Schmp. und Drehungswerte von I und III mit den Literaturwerten übereinstimmten, wurden diese Stoffe nicht analysiert. II kristallisiert mit Essigester und wurde deshalb vor der Analyse im Hochvak. bei 130° durchgeschmolzen.

II. $C_{24}H_{42}O_3$. Ber. C 76,12, H 11,19.
Gef. C 76,21, H 11,14.

IV. $C_{24}H_{42}O$. Ber. C 83,16, H 12,24.
Gef. C 83,11, H 12,29.

Alle Verbindungen sind in Alkohol leicht löslich. Die Ätherlöslichkeit nimmt mit steigender Zahl der OH-Gruppen ab.

Darstellung des Cholans.

Chlorcholan. 0,5 g 24-Oxycholan (0,00145 Mole) wurden in einer Mischung von 2 ml absol. Benzol und 0,2 ml Dimethylanilin gelöst und unter Eiskühlung 0,2 g (0,00165 Mol) Thionylchlorid tropfenweise zugegeben, wobei Rotfärbung auftrat. Nach $^1/_2$stündigem Erwärmen am Wasserbad vertrieben wir das Benzol im Vak. und nahmen den Rückstand in Äther auf. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung von Dimethylanilin mit verd. HCl

durchgeschüttelt und vor dem Verdampfen des Äthers mit Natriumsulfat getrocknet. Das zurückbleibende dickflüssige Öl erstarrt im Eisschrank und wurde aus Essigester umgelöst. Eventuell nicht umgesetztes 24-Oxycholan läßt sich wegen seiner geringeren Löslichkeit in Essigester abtrennen.

Schmp. 74 bis 76° *(Kofler)*. Ausbeute 0,45 g, das ist 86% d. Th.

$C_{24}H_{41}Cl$. Ber. Cl 9,72. Gef. Cl 9,08.

Cholan. 0,12 g 24-Chlor-cholan wurden in 30 ccm Tetrahydrofuran, das vorher über LAH destilliert war, gelöst, mit 0,1 g gepulvertem LAH versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Zersetzen mit verd. Säure ließ sich das Cholan mit Äther ausziehen. Das Rohprodukt läßt sich aus Essigester umlösen. *Beilstein*-Probe negativ. So erhielten wir 90 mg, das ist 83% d. Th. Cholan vom Schmp. 89 bis 91°.

$C_{24}H_{42}$. Ber. C 87,18, H 12,82. Gef. C 87,35, H 12,64.

Darstellung der Oxyamine V bis IX.

Die für die Oxyamine als Vorstufe notwendigen Säureamide wurden durch Einwirkung von NH_3 bzw. Dimethylamin auf die Formylverbindungen der entsprechenden Säurechloride dargestellt. Bei der Gewinnung dieser Verbindungen hielten wir uns an die Angaben der Literatur[8]. Die erhaltenen Säureamide wurden aber ohne weitere Reinigung verwendet. Es ist möglich, daß bei der Einwirkung von NH_3 auf die formylierten Säurechloride partielle Abspaltung der Formylgruppen eintritt. Das ist aber ohne Bedeutung, da bei der nachträglichen Einwirkung von LAH auch Hydrogenolyse der Estergruppen eintritt.

Zur Reduktion der Säureamide wurden diese, wie für die Gallensäuren beschrieben, aus dem Soxhlet in die ätherische LAH-Lösung (3 bis 5 Mol auf 1 Mol Amid) extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte gleichmäßig in folgender Weise:

Es wurde Wasser zugesetzt, und zwar auf 1 g LAH 2 ml Wasser. Die entstandene breiige Mischung der Reduktionsprodukte mit den Hydroxyden wurde in eine Papierhülse gefüllt und mit Äther im Soxhlet 1 bis 2 Tage extrahiert.

Auf eine Reindarstellung der freien Oxyamine wurde verzichtet. Die Basen wurden vielmehr in Form ihrer Chlorhydrate rein dargestellt. Dazu wurde der Rückstand der oben erhaltenen Ätherlösung mit verd. HCl behandelt, um eventuell nicht reduziertes Säureamid abzutrennen. Bei unseren Versuchen erhielten wir aber immer klare Lösungen. Durch Zusatz der berechneten Menge Alkalihydroxyd setzten wir die Basen wieder in Freiheit, sie wurden in Äther aufgenommen oder abfiltriert. Zur Darstellung der Chlorhydrate wurde entweder HCl in die ätherische Lösung der Base eingeleitet und das ausgefallene Chlorhydrat abfiltriert, oder die freie Base in Alkohol aufgenommen und etwas mehr als die erforderliche Menge 2 n HCl zugegeben. Die nach dem Abdunsten der Lösungen über Silikagel im Vak. erhaltenen Chlorhydrate wurden aus den in Tabelle 2 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Zur Analyse wurden die Chlorhydrate 1 Std. bei 0,01 Torr und 100° über Silikagel getrocknet.

---

[8] *W. M. Hoehn*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 740 (1945).

Substanz	Ber. N	Ber. Cl	Gef. N	Gef. Cl
V: $C_{24}H_{43}O_3N \cdot HCl$	3,26	8,25	3,23	7,94
VI: $C_{24}H_{43}O_2N \cdot HCl$	3,38	8,57	3,45	8,46
VII: $C_{24}H_{43}ON \cdot HCl$.....	3,52	8,91	3,67	8,86
VIII: $C_{24}H_{43}N \cdot HCl$	3,67	9,33	3,67	9,03
IX[9]: $C_{26}H_{47}O_3N \cdot HCl$		7,74		7,69

Die Mikroelementaranalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

[9] Zur Analyse wurde bei 0,05 Torr über Silikagel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Über die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung. Poly-p-chlorstyrol.

Von

J. W. Breitenbach und **E. L. Forster.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Die Aufstellung einer Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung für Stoffe, die aus einem Gemisch polymerhomologer Molekel bestehen, hat nur einen Sinn, wenn sie sich auf Substanzen mit übereinstimmender Verteilungsfunktion bezieht. Es gibt zwei Extremfälle, in denen diese Bedingung sicher erfüllt ist: 1. So scharf fraktionierte Fraktionen, daß sie sich innerhalb der Versuchsfehler wie eine einheitliche Substanz verhalten. 2. Unfraktionierte Polymerisate, die unter kinetisch konstanten, vergleichbaren Bedingungen entstanden sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Substanzen untersucht, die der zweiten Klasse angehören. Es handelt sich um unfraktionierte Poly-p-chlorstyrole, die bei kinetischen Versuchen durch Wärmepolymerisation von reinem p-Chlorstyrol gewonnen wurden[1].

Es wurden Messungen an 5 verschiedenen Polymerisaten ausgeführt:

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen der Poly-p-chlorstyrole.

Nr.	Polymerisationstemperatur °C	Polymerisationsdauer in Stdn.	Umsatz %
1	50	98	6,7
2	70	16	7,2
3	90,4	3,17	7,3
4	90	41,15	62,5
5	110	7,30	88,1

Viskositätsmessungen.

Die Grundviskositäten ($\lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c$) der Polymerisate wurden in Toluol und in Chlorbenzol bei 20° in einem modifizierten *Ostwald*-Viskosimeter bestimmt. Chlorbenzol wurde gewählt, weil es sich bei den Messungen von *Breitenbach* und *Thury*[2] als das beste unter den untersuchten Lösungsmitteln (größte Viskositätserhöhung) erwiesen hatte; Toluol, um einen direkten Vergleich mit den zahlreichen Messungen an Polystyrol zu ermöglichen.

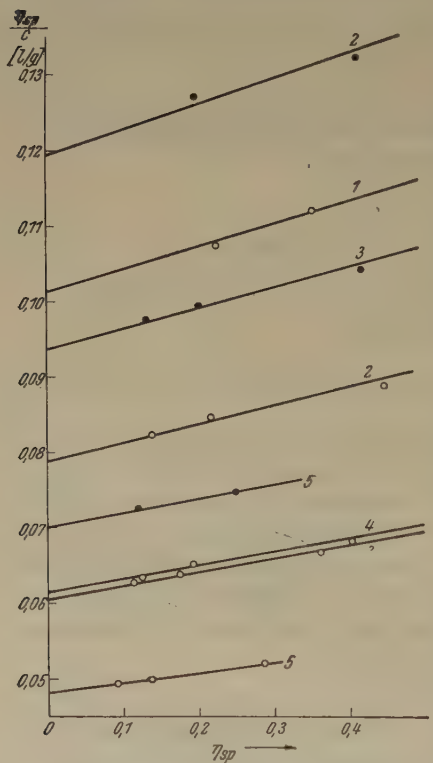


Abb. 1. Abhängigkeit des η_{sp}/c von η_{sp} in Toluol ○ und Chlorbenzol ●. Die Zahlen sind die Nummern der Polymerisate.

Die Dimensionen des Viskosimeters waren derart gewählt, daß eine kinetische Korrektur überflüssig wird. Durch entsprechende Dimensionierung des Flüssigkeitsbehälters lassen sich durch Herstellung der Verdünnungen im Viskosimeter Messungen bei vier verschiedenen Konzentrationen ausführen, ohne daß das Viskosimeter zwischendurch entleert, gereinigt und getrocknet werden muß. 2 ccm der konzentriertesten Lösung genügen für eine Konzentrationsreihe. Die Konzentrationen der gemessenen Lösungen lagen zwischen 1 und 6 g/l, so daß die η_{sp}-Werte meist 0,1 bis 0,3 betrugen.

Trägt man die Werte von η_{sp}/c gegen c oder gegen η_{sp} auf, so lassen sich in beiden Fällen mit guter Näherung Gerade durch die Meßpunkte legen. Die Extrapolation nach beiden Methoden führt zu praktisch gleichen Werten für die Grundviskosität (Mittel der absolut genommenen Differenzen = 0,6%). Die Steigung der Geraden im η_{sp}/c gegen c-Diagramm wächst mit steigender Grundviskosität.

Bei der Darstellung η_{sp}/c gegen η_{sp} (Abb. 1) ist häufig eine Abwärtskrümmung im Bereich geringer Konzentrationen zu bemerken. Doch ist einerseits die Größe dieser Abweichung von der Linearität zu gering, anderseits die Genauigkeit von viskosimetrischen Daten nicht groß genug, um eine Aufgabe der bequemen Interpolationsformel von *Schulz*[3] zu

[1] Unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Forster*.

[2] *J. W. Breitenbach* und *W. Thury*, Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. **83**, 4 (1946).

[3] *G. V. Schulz* und *G. Sing*, J. prakt. Chem. **161**, 161 (1943).

rechtfertigen. Daher wurde aus den gemessenen Durchflußzeiten die Grundviskosität nach dieser Formel

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c\,(1 + 0{,}28\,\eta_{sp})}, \qquad \text{wobei } \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

t ... Durchflußzeit der Lösung,
t_0 ... Durchflußzeit des Lösungsmittels,
c ... Konzentration des Polymeren in g/l,

berechnet. Die in Abb. 1 eingezeichneten Geraden entsprechen dieser Gleichung. Alle Konzentrationsangaben sind in g/l. Die Dimension der Grundviskosität ist daher l/g.

Die Ergebnisse unserer Viskositätsmessungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Viskositätsmessungen an Lösungen von Poly-p-chlorstyrol in Toluol und Chlorbenzol.

Pol.-Nr.	Lösungsmittel	c (g/l)	η_{sp}	$[\eta]$	Mittelwert von $[\eta]$
1	Toluol	2,07	0,222	0,1010	0,1015
		3,11	0,348	0,1018	
		$6{,}22_5$	0,764	0,101	
	Chlorbenzol	1,64	0,301	0,169	0,165
		2,47	0,460	0,165	
		4,93	1,018	$0{,}160_5$	
2	Toluol	1,70	0,140	0,0793	0,0788
		2,55	0,216	0,0794	
		5,10	0,447	0,0778	
	Chlorbenzol	1,56	0,198	0,1204	0,1194
		3,12	0,412	0,1183	
3	Toluol	$1{,}80_6$	0,113	0,0608	0,0605
		2,71	0,173	0,0608	
		5,42	0,360	0,0598	
	Chlorbenzol	1,34	0,131	0,0942	0,0936
		2,92	0,200	0,0943	
		4,04	0,417	0,0923	
4	Toluol	1,96	0,124	0,0616	0,0615
		2,94	0,191	0,0618	
		5,88	0,400	0,0612	
5	Toluol	1,82	0,090	0,0482	0,0482
		2,74	0,136	0,0481	
		5,47	0,285	0,0483	
	Chlorbenzol	1,67	0,122	0,0702	0,0700
		3,35	0,250	0,0697	

Eine Gegenüberstellung der zusammengehörigen Grundviskositäten in Toluol und Chlorbenzol im doppelt logarithmischen Netz (Abb. 2) ergibt eine Gerade von der Form

$$\log [\eta]_{\mathrm{Tol}} = 0{,}867 \log [\eta]_{\mathrm{ClB}} - 0{,}315.$$

Ein Vergleich der Grundviskositäten von 3 und 4 (bei 90° polymerisiertes p-Chlorstyrol mit 7 bzw. 62% Umsatz) zeigt, daß diese wie beim Styrol bis zu hohen Umsätzen vom Umsatz unabhängig sind.

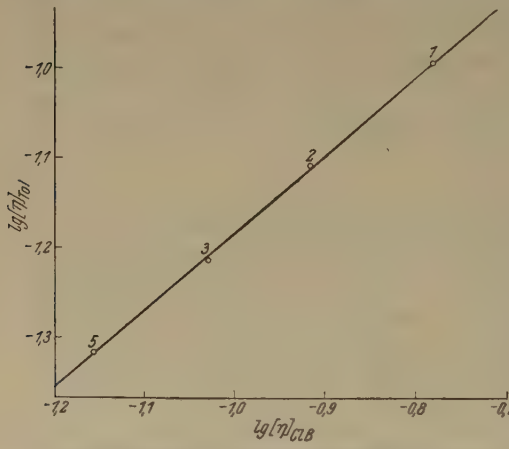


Abb. 2. Vergleich der Grundviskositäten von Poly-*p*-chlorstyrollösungen in Toluol und Chlorbenzol.

Osmotische Messungen.

Der osmotische Druck wurde in kleinen Einzellen-osmometern nach *G. V. Schulz*[4] (Fassungsraum der Zelle 0,5 bis 0,7 ccm) bestimmt. Als Membranen wurden Ultracellafilter fein der Sartoriuswerke, Göttingen, verwendet. Die Kapillarschliffe wurden bei Messungen in Benzol mit einem Gemisch aus Glycerin, Mannit und Dextrin[5], bei Messungen in Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen mit *Leybold*-Apiezonfett R[6] abgedichtet.

Gemessen wurde in Benzol und teilweise auch in Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen in einem Wasserthermostaten bei 20° bei Konzentrationen von 6 bis 34 g/l[7]. Die Osmometer wurden so in das Lösungsmittel eingebracht, daß der Meniskus in der Kapillare noch schwach sank. Nach wenigen Stdn. stellte sich von oben kommend ein Gleichgewicht ein, dessen Konstanz während 12 bis 18 Stden. überprüft wurde. Darauf wurden die Osmometer um wenige mm tiefer in das Lösungsmittel eingetaucht und eine neuerliche Einstellung des Gleichgewichts (diesmal aus entgegengesetzter Richtung) abgewartet. Dieses Verfahren hat nicht nur den Zweck, den Gleichgewichtswert zu überprüfen, sondern soll Verschiedenheiten in der Gleichgewichtshöhe je nach der Richtung, aus der das Gleichgewicht erreicht wurde, ausschalten. Unsere Erfahrungen haben nämlich gezeigt, daß die beiden Endwerte meist um wenige Zehntelmillimeter auseinander liegen. Ähnliche Beobachtungen wurden von *Gee*[8] beschrieben.

Die bei 90° hergestellten Poly-p-chlorstyrole wurden sowohl in Benzol

[4] Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

[5] *C. C. Meloche* und *W. G. Fredrick*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3265 (1932).

[6] *J. W. Breitenbach und H. P. Frank*, Mh. Chem. **81**, 570 (1950).

[7] Eine ausführliche Darstellung der Meßmethodik findet sich bei *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948).

[8] *G. Gee*, Trans. Faraday Soc. **38**, 156 (1942).

wie auch in Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen gemessen. Abb. 3, in der die reduzierten osmotischen Drucke gegen die Konzentration aufgetragen sind, zeigt, daß für das Poly-p-chlorstyrol im

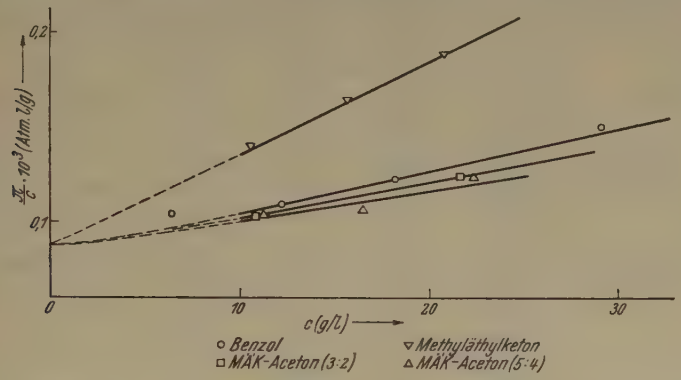


Abb. 3. Osmotische Messungen an Poly-*p*-chlorstyrol 3 in Benzol, Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen.

Gegensatz zum Polystyrol die Konzentrationsabhängigkeit in Methyläthylketon-Lösung stärker ist als in Benzol. In diesem Sinne ist also das Methyläthylketon für Poly-p-chlorstyrol ein besseres Lösungsmittel als

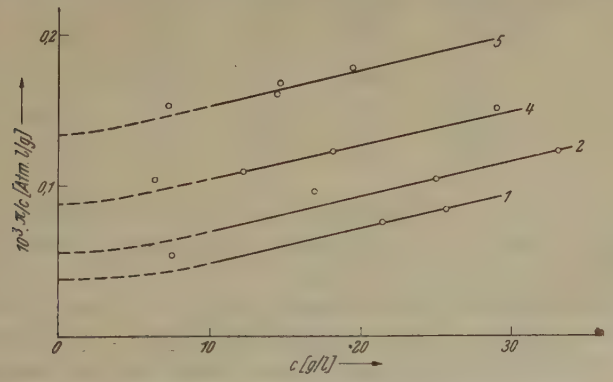


Abb. 4. Osmotische Messungen an Poly-*p*-chlorstyrolen in Benzol.

Benzol, was mit den früheren Viskositäts- und Quellungsbefunden[2] übereinstimmt. In den Gemischen von Methyläthylketon und Aceton wird durch den Zusatz des Fällungsmittels Aceton in Analogie zu den Verhältnissen beim Polystyrol die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes noch geringer.

Tabelle 3 faßt unsere osmotischen Meßergebnisse zusammen.

Abb. 4 zeigt, daß man die reduzierten osmotischen Drucke oberhalb einer Konzentration von etwa 10 g/l für alle gemessenen Polymerisate als

Tabelle 3. Osmotische Messungen an Poly-p-chlorstyrollösungen in Benzol, Methyläthylketon und Methyläthylketon-Aceton-Gemischen.

Nr.	Lösungsmittel	c (g/l)	h (cm)	$\pi \cdot 10^3$ (Atm.)	$\pi/c \cdot 10^3$ (Atm . l/g)	$\overline{M}_{korr}$	$\overline{P}_{korr}$
1	Benzol	7,52	0,51	0,436	0,055	618000	4460
		21,45	1,90	1,62	$0{,}075_3$		
		25,66	2,53	2,16	$0{,}083_9$		
2	Benzol	16,95	1,90	1,62	$0{,}095_8$	432000	3120
		25,05	3,05	2,60	0,104		
		33,20	4,80	4,10	0,123		
3	Benzol	6,18	0,75	0,64	0,104	274000	1980
		12,19	1,56	1,33	0,109		
		18,14	2,57	2,20	0,122		
		29,05	5,15	4,40	0,151		
	MÄK	10,43	1,87	1,46	0,140		
		15,65	3,30	2,58	0,165		
		20,74	6,38	4,98	0,188		
	5 MÄK — 4 Ac.	11,16	1,51	1,17	0,104		
		16,50	2,26	1,75	0,106		
		22,27	3,58	2,77	0,124		
	3 MÄK — 2 Ac.	10,78	1,43	1,11	0,103		
		21,56	3,39	2,65	0,124		
5	Benzol	7,23	1,29	1,11	0,153	179000	1290
		14,46	2,71	2,32	0,160		
		14,58	2,92	2,49	0,171		
		19,41	4,05	3,46	0,178		

lineare Funktion der Konzentration mit einer vom Molekulargewicht unabhängigen Steigung darstellen kann. Die Steigung beträgt $2{,}37 \cdot 10^{-6}$ Atm. l^2/g^2. Die Meßwerte unterhalb der Konzentration 10 g/l liegen durchwegs oberhalb der dazugehörigen Geraden. Für die Bestimmung des Grenzwertes von π/c für die Konzentration $c = 0$ wurden in Anbetracht der geringen Genauigkeit der Messungen bei den kleinsten Konzentrationen ($c = 5$ g/l und weniger) die Korrekturwerte verwendet, die von *Frank* und *Breitenbach* für entsprechende Messungen an Polystyrolen in Methyläthylketon angegeben wurden[9]. Ein solcher Vorgang erscheint gerechtfertigt, da die Neigung in beiden Fällen (Poly-p-chlorstyrol in Benzol — Polystyrol in Methyläthylketon) nicht sehr stark abweicht. Die eingezeichneten Grenzwerte sind auf diese Weise ermittelt. Die daraus berechneten mittleren Molgewichte sind in Tabelle 3 unter $M_{korr.}$ angeführt.

[9] *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, Mh. Chem. **81**, 570 (1950).

Die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung.

Ein Diagramm von $[\eta]$ in Toluol bzw. Chlorbenzol und $\overline{M}$ im doppelt logarithmischen Netz (Abb. 5) zeigt innerhalb der Versuchsfehler einen linearen Verlauf im Sinne der Gleichungen

$$[\eta] = K\,\overline{M}^{\alpha} \quad \text{bzw.} \quad [\eta] = K'\,\overline{P}^{\alpha}.$$

Für Toluol gilt:

$$\log [\eta] = -4{,}33 + 0{,}575 \log \overline{M}, \quad [\eta] = 4{,}68 \cdot 10^{-5}\,\overline{M}^{0{,}575};$$

$$\log [\eta] = -3{,}10 + 0{,}575 \log \overline{P}, \quad [\eta] = 7{,}94 \cdot 10^{-4}\,\overline{P}^{0{,}575}.$$

Für Chlorbenzol:

$$\log [\eta] = -4{,}63 + 0{,}662 \log \overline{M}, \quad [\eta] = 2{,}34 \cdot 10^{-5}\,\overline{M}^{0{,}662};$$

$$\log [\eta] = -3{,}21 + 0{,}662 \log \overline{P}, \quad [\eta] = 6{,}17 \cdot 10^{-4}\,\overline{P}^{0{,}662}.$$

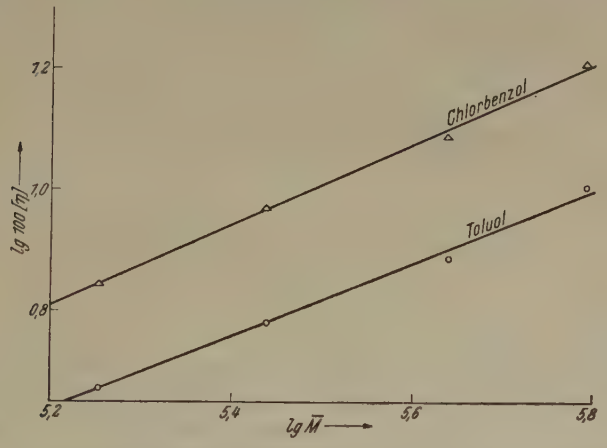


Abb. 5. Die Grundviskosität-Molekulargewichtsbeziehung für Toluol und Chlorbenzol.

Nach der Größe des Exponenten α beurteilt, ist Chlorbenzol für Poly-p-chlorstyrol immer noch ein schlechteres Lösungsmittel als Toluol für Polystyrol, für welches (unfraktionierte, kinetisch definierte Polymerisate) nach *Breitenbach* und Mitarbeitern[10] gilt:

$$\log [\eta] = -5{,}18 + 0{,}802 \log \overline{M}, \quad [\eta] = 6{,}61 \cdot 10^{-6}\,\overline{M}^{0{,}802};$$

$$\log [\eta] = -3{,}56 + 0{,}802 \log \overline{P}, \quad [\eta] = 2{,}75 \cdot 10^{-4}\,\overline{P}^{0{,}802}.$$

Schon früher[11] wurde durch Viskositätsmessungen an Polystyrolfraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Fällungs-

[10] *J. W. Breitenbach, A. Renner, H. P. Frank* und *E. Kindl*, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

[11] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **77**, 206 (1946).

mittel-Gemischen festgestellt, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen K bzw. K' und α in der Gleichung $[\eta] = K\,M^{\alpha}$ bzw. $[\eta] = K'\,\bar{P}^{\alpha}$ besteht. Die Beziehungen, die damals erhalten wurden, beruhten allerdings auf der Annahme, daß in Toluol α den Wert 1 hat (*Staudinger*-Beziehung). Das ist sicher nicht allgemein richtig. Wendet man die Ergebnisse von *Breitenbach* und *Frank*[11] auf die unfraktionierten Polymerisate an, was wahrscheinlich ohne größeren Fehler möglich ist, so erhält man einen Ausdruck von der allgemeinen Form

$$\log K' = A\,\alpha + B.$$

Die Konstanten A und B in dieser Gleichung ergeben sich unter Zugrundelegung von $\log [\eta]_{\mathrm{Tol}} = -3{,}56 + 0{,}802 \log P$ zu $A = -1{,}943$ und $B = -2{,}00$[12]. Damit kann man die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung für Polystyrol in einem beliebigen Lösungsmittel berechnen, wenn α oder K für das betreffende System bekannt ist. So ergeben sich für Polystyrol in Lösungsmitteln, die sich für dieses ebenso verhalten wie Toluol und Chlorbenzol für Poly-p-chlorstyrol ($\alpha = 0{,}575$ bzw. 0,662), die Beziehungen

$$\log [\eta] = -4{,}28 + 0{,}575 \log \bar{M},$$
$$\log [\eta] = -3{,}12 + 0{,}575 \log \bar{P}$$

und

$$\log [\eta] = -4{,}62 + 0{,}662 \log \bar{M},$$
$$\log [\eta] = -3{,}29 + 0{,}662 \log \bar{P}.$$

Die große Ähnlichkeit dieser Beziehungen mit denen für das Poly-p-chlorstyrol springt in die Augen. Sie bedeutet, daß zwar bei so verwandten Substanzen wie Polystyrol und Poly-p-chlorstyrol die Wechselwirkung mit ein und demselben Lösungsmittel sehr verschieden sein kann, daß aber bei gleicher Wechselwirkung, also etwa bei gleicher Durchspülung der Molekelknäuel die Viskositätserhöhung nur mehr von der Molekelgröße abhängig ist.

Das legt den Gedanken nahe, daß es vielleicht doch möglich sein wird, allgemeingültige Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehungen für

[12] In letzter Zeit wurde von *Bawn* und Mitarbeitern über Viskositätsmessungen an Polystyrolfraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen publiziert [*C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin*, Trans. Faraday Soc. **46**, 1107 (1950), und *C. E. H. Bawn, T. B. Grimley, M. A. Wajid*, ibid. **46**, 1112 (1950)]. Diese Autoren kommen in vielen Punkten zu ähnlichen Ergebnissen wie *Breitenbach* und *Frank*, erwähnen allerdings diese Arbeit überhaupt nicht. Auch aus ihren Ergebnissen läßt sich eine lineare Abhängigkeit für $\log K$ von α folgern, von der Form $\log K' = -1{,}63\,\alpha - 2{,}28$.

hochpolymere Stoffe mit vergleichbarer Verteilungsfunktion aufzufinden. Versuche in dieser Richtung werden durchgeführt.

Zusammenfassung.

5 unfraktionierte Poly-p-chlorstyrole, die durch Wärmepolymerisation bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 50 und 110°) unter kinetisch konstanten Bedingungen gewonnen wurden, werden auf ihr Viskositäts- und osmotisches Verhalten untersucht. Viskositätsmessungen werden in Toluol und Chlorbenzol, Messungen des osmotischen Druckes in Benzol und in einem Falle auch in Methyläthylketon und in Methyläthylketon-Aceton-Gemischen durchgeführt. Die Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehungen werden mit den für Polystyrol gültigen verglichen. Es wird eine Beziehung zwischen den K- und α-Werten in der Grundviskosität-Molekulargewichts-Beziehung angegeben.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

I. Über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Zur Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus dem Sulfochlorid sind mehrere Methoden beschrieben. Die Ester können dabei sowohl durch bloßes Zusammenbringen der Komponenten als auch unter Zuhilfenahme von Alkaliverbindungen oder tertiären Basen als salzsäurebindendem Mittel gewonnen werden.

Trotz der vorhandenen zahlreichen Literatur[1] bereitet aber sowohl die Auswahl als auch die Durchführung der einzelnen Methoden oft Schwierigkeiten. In der Absicht, diese zu beseitigen, wurden die im folgenden auszugsweise berichteten Versuchsreihen ausgeführt, bei denen die Arbeitsbedingungen und die zu veresternden Komponenten bezüglich ihres Einflusses auf den Reaktionsverlauf untersucht wurden.

Bei der Bearbeitung der einzelnen Methoden legten wir besonderen Wert darauf, daß zur Reinigung der Ester keine Destillation erforderlich sei, da diese besonders bei Sulfochloridbeimengungen recht unangenehm ist und zur teilweisen Zersetzung führt.

In der vorliegenden Arbeit wird auf die Verwendung tertiärer Basen nicht eingegangen; darüber soll aber in Kürze berichtet werden.

1. Esterdarstellung mit Alkalihydroxyd oder Soda.

Die lange bekannten Methoden, die in verschiedenen Arbeitsweisen verd. wäßr. Natronlauge verwenden[2], gaben schon beim Butyl-p-toluol-

[1] Literaturzusammenstellung und Diskussion derselben siehe Diplomarbeit *D. Klamann*, Technische Hochschule Wien, 1949/50.

[2] *W. Ismailski* und *B. Rassorenow*, J. russ. physik.-chem. Ges. **52**, 359 (1920). — *Z. Földi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1836 (1920).

sulfonat nur mehr Ausbeuten von 50 bis 54% d. Th.[3]. Nach neuesten Angaben ist hier überschüssige starke Lauge von Vorteil[4]. In der aromatischen Reihe wurde bisher nur bei den Kresolen die Umsetzung in Gegenwart von Alkali beschrieben. Zur Darstellung von Estern höherer Alkohole verwendeten erstmalig *F. L. Hahn* und *H. Walter*[5] pulverisiertes Ätzkali in ätherischer Lösung.

Wir haben in wäßr. Phase 25%ige und 40%ige Natronlauge versucht. Mit 40%iger Lauge konnte nach dem von *Jackson* für Benzolsulfosäureester angegebenen Verfahren beim n-Propyl-p-toluolsulfonat die Ausbeute noch übertroffen werden. Die höheren p-Toluolsulfosäureester waren dagegen in dieser Weise nicht sulfochloridfrei zu erhalten. Mit Äthylenglykol und Glycerin durchgeführte Versuche zeigten, daß unter Umständen Benzol- und auch o-Toluolsulfochlorid, vermutlich da sowohl die Säurechloride als auch die Ester während der Reaktion flüssig sind, wesentlich besser reagieren.

Es war uns möglich, mit 40%iger Natronlauge aus einigen Estern (Butyl-, Octyl-, 2-Äthylhexyl-p-toluolsulfonat) das in ihnen verbliebene Sulfochlorid zu entfernen, ohne daß nennenswerte Esterverluste auftraten. Eine Behandlung mit 25%iger Lauge bei 15 bis 20° hatte dagegen keinen Erfolg.

Bei den Phenolen und Alkylphenolen haben wir nur mit 25%iger wäßr. Natronlauge gearbeitet. Hier konnte die Reaktion sogar am siedenden Wasserbad vollendet werden, ohne daß eine Verseifung der Ester zu befürchten war. Nitrophenole ließen sich mit Hilfe wäßr. Lauge schlechter umsetzen, gaben dagegen bei Verwendung von Soda die besseren Ausbeuten (vgl. Tabelle 3). In Tabelle 1 sind neben den Versuchsergebnissen auch die angewandten Reaktionsbedingungen angeführt.

In der Absicht, die nach diesen Verfahren unbefriedigenden Ergebnisse bei den höheren aliphatischen und mehrwertigen Alkoholen zu verbessern, untersuchten wir den Einfluß eines homogenisierenden Lösungsmittels. Wir wählten hierfür Aceton, das selbst in stärkerer Lauge teilweise löslich ist und sowohl höhere Alkohole als auch p-Toluolsulfochlorid löst.

Bei den einwertigen aliphatischen Alkoholen blieben die Ausbeuten aber unter den mit wäßr. Lauge allein erreichten. Offenbar trat gleichzeitig mit der Veresterungsreaktion beträchtliche Verseifung des Sulfochlorids auf, da p-Toluolsulfochlorid nach unseren Beobachtungen bei 10 bis 12° bereits innerhalb 1 Std. durch 1,5 n NaOH mit 20% Acetongehalt zu 24% und mit 40% Aceton sogar zu 71% verseift wird, während

[3] *A. Roos, H. Gilman* und *N. J. Beaber*, Org. Syntheses **9**, 28.
[4] *D. R. Jackson*, U. S. P. 2486416; Chem. Abstr. **44**, 2023 i (1950).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1531 (1921).

der n-Butylester der p-Toluolsulfosäure bei 24stündiger Einwirkung kaum gespalten wird.

Dagegen fanden wir beim Äthylenglykol und Glycerin diese Methode neben der, die Pyridin als säurebindendes Mittel verwendet, als die vorteilhafteste. Obwohl doch Glycerin in Aceton kaum löslich ist, konnte so der Triester dargestellt werden.

Da Alkaliphenolate in Aceton recht gut löslich sind, haben wir auch versucht, p-Toluolsulfosäureester der Phenole in Gegenwart von Aceton mit Natronlauge darzustellen. Die Ausbeuten waren ausgezeichnet und die Ester außerordentlich rein und frei von Sulfochlorid. Wir haben diese Arbeitsweise bei verschiedenen Phenolen (s. Tabelle 2) versucht und immer allen bisher bekannten Verfahren überlegen gefunden. Hier war eine Verschlechterung der Ausbeuten bei Verwendung von Nitrophenolen nicht zu beobachten.

Nach der Methode von *Hahn* und *Walter*[5], über die bisher wenig konkretes Zahlenmaterial vorlag, konnten wir mit pulverisiertem Ätzkali in ätherischer Lösung p-Toluolsulfosäureester in guten Ausbeuten darstellen. Die Produkte waren stets sulfochloridfrei (s. Tabelle 4).

2. Esterdarstellung nach anderen Methoden.

Bei der Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus den Natriumalkoholaten haben auch wir mehrere Lösungsmittel (Äther, Benzol, Dioxan) versucht, konnten aber nie gute Ausbeuten erreichen. Die Produkte enthielten stets neben Dialkyläther namhafte Mengen Sulfochlorid.

Die Versuche, die Ester durch bloßes Zusammenbringen der Komponenten zu gewinnen, zeigten, daß bei aliphatischen Alkoholen die Reaktionstemperatur 130° nicht übersteigen darf. Die Methode gab im allgemeinen keine guten Ergebnisse.

Die Arbeitsweise von *K. H. Slotta* und *W. Franke*[6] fanden wir besonders wegen der bereits durch geringe Feuchtigkeit erfolgenden Zersetzung sehr umständlich. Auch enthielten die Ester stets Dialkyläther und Sulfochlorid.

Experimenteller Teil.

1. Esterdarstellung mit Alkalihydroxyd.

a) Darstellung mit wäßr. NaOH.

Äthyl-p-toluolsulfonat. 190 g p-Toluolsulfochlorid (1 Mol) und 100 g Äthanol (zirka 2,2 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung innerhalb von 2 Stdn. bei 15 bis 20° mit 175 ccm 25%iger NaOH (1,1 Mol NaOH) versetzt

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

Tabelle 1. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit wäßr. Natronlauge.

p-Toluolsulfosäureester:	Einsatzmenge in Mol: p-Toluolsulfochlorid	Einsatzmenge in Mol: Alkohol	Einsatzmenge in Mol: NaOH	Reaktions-Temperatur ° C	Ausbeute % d. Th.*	Bemerkungen**
Mit 25%iger Natronlauge:						
Methyl	1	6	1,1	15—20	97	Schmp. 28°
Äthyl	1	2,2	1,1	15—20	85	Schmp. 33°
n-Butyl	1	1	1,37	40	66	n_D^{20}: 1,5046
n-Butyl	1	1	1,35	10—15	55	6,2%
n-Octyl	0,3	0,3	0,5	40	58	n_D^{20}: 1,4946
n-Octyl	0,3	0,3	0,5	10—15	42,7	10,3%
2-Chloräthyl	0,5	0,5	0,65	10—15	79	Schmp. 22,5° n_D^{20}: 1,5296
Allyl	1	1	1,1	15—20	75,4	n_D^{20}: 1,5209
Isopropyl	0,5	0,5	0,65	15	5	24%
β,β'-Dichlorisopropyl	0,5	0,5	1	5—6	91,9	Schmp. 55—55,5°***
Glycerindi	0,33	0,3	1	10—15	14	20%
Benzyl	1	1	1,25	2—15	95,6	Schmp. 56°
Phenyl	0,5	0,5	0,62	60—100	93	Schmp. 95—96°
Kresyl	0,5	0,5	0,62	60—100	95	—
Äthylphenyl	0,5	0,5	0,62	60—100	90	n_D^{20}: 1,5594
o-Nitrophenyl	0,25	0,25	0,4	20—60	50,7	Schmp. 81°
p-Nitrophenyl	0,25	0,25	0,4	20—60	59,6	Schmp. 97°
Mit 40%iger Natronlauge:						
n-Propyl	0,25	0,5	1	30—35	92,5	n_D^{20}: 1,5080
n-Butyl	0,25	0,5	1	30—35	87,7	n_D^{20}: 1,5046
n-Octyl	0,6	0,5	2,3	35—40	82,9	n_D^{20}: 1,4946
Isopropyl	0,25	0,5	1	30—35	36,5	Schmp. 20°
Isopropyl	0,25	0,5	1	20—30	38,8	n_D^{20}: 1,5065
Äthylenglykoldi	0,5	0,5	2	30—35	15,1	80%
Butandiol-(1,3)-di	1,2	0,5	5	30—40	75	20%

* Die Ausbeute bezieht sich gegebenenfalls auf die im Unterschuß eingesetzte Komponente.

** Die Prozentzahlen geben den Sulfochloridgehalt des Produktes an.

*** $C_{10}H_{12}O_3SCl_2$ (M = 283,17). Ber. S 11,32. Gef. S 11,41. Nach *L. Blanchard*, Bull. Soc. chim. France (4) 41, 824 (1927): Schmp. 52 bis 53° (ohne Ausbeuteangaben).

Tabelle 2. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit wäßr. Natronlauge und Aceton.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Aceton in ccm	Reaktions-Temperatur in ° C	Ausbeute % d. Th.	Schmelzpunkt ° C
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	NaOH*				
n-Butyl	0,5	0,5	0,8	100	1—8	47,4	—
Äthylenglykoldi-	0,5	0,25	0,75	100	2—10	76,3	128
Glycerintri-	0,5	0,25	0,75	100	1—3	63,7	103—104
Phenyl	0,25	0,25	0,4	50	20—50	98,7	95—96
o-Kresyl	0,25	0,25	0,4	50	20—50	99,2	51
o-Nitrophenyl	0,25	0,25	0,4	50	20—40	97,2	81
p-Nitrophenyl	0,25	0,25	0,4	50	20—40	97,6	97
β-Naphthyl	0,25	0,25	0,4	50	20—40	98,0	125—126
Hydrochinondi	0,5	0,25	0,8	100	30—45	95,8	163—164
Hydrochinondi	0,25	0,25	0,4	50	30—45	88,0	163—164

* Es wurde in allen Fällen 25%ige NaOH eingesetzt.

Tabelle 3. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Hilfe von Natriumkarbonat.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Ausbeute % d. Th.	Schmelzpunkt ° C
	p-Toluolsulfochlorid	Phenol	Na_2CO_3		
Phenyl	0,5	0,5	0,5	75	95—96
o-Nitrophenyl	0,05	0,05	0,05	94,3	81
m-Nitrophenyl	0,05	0,05	0,05	95,6	114,5
p-Nitrophenyl	0,05	0,05	0,05	95,6	97

Tabelle 4. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Ätzkali in ätherischer Lösung.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol			Äther in ccm	Reaktions-Temperatur in ° C	rückgewonn. Alkohol %	Ausbeute % d. Th.
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	KOH				
n-Butyl	0,25	0,25	0,67	200	0 bis — 10	10,3	81,6*
n-Octyl	0,25	0,25	0,67	200	— 3 bis — 5	25,1	73,2*
Allyl	0,25	0,25	0,67	200	— 3 bis + 5	—	80,0
Äthylenglykoldi	0,5	0,25	1,4	300	3—4	—	76,2**

* Ohne Berücksichtigung des rückgewonnenen Alkohols.

** Da der Diester in Äther verhältnismäßig schwer löslich ist, wird vorteilhaft vor der Wasserzugabe filtriert.

und dieses Gemisch bei 15° weitere 4 Stdn. gerührt. Das Reaktionsgut wurde in kaltes Wasser gegossen und das sich abscheidende, schwerere Öl mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen. So behandelt, erstarrte das Produkt ziemlich spontan. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser

Tabelle 5. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern aus den Komponenten ohne salzsäurebindendes Mittel.

p-Toluolsulfosäureester	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-		Ausbeute % d. Th.	Bemerkungen*
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	Temp. ° C	Zeit Stdn.		
n-Butyl	0,5	0,5	97	3	57,7	33,6%
n-Butyl	0,5	0,5	118	6	58,5	9,6%
n-Butyl	0,5	0,5	140	5	—	95,3% p-Toluolsulfosäure
n-Octyl	0,25	0,25	130	5	61,5	20%
2-Chloräthyl	1	2,5	125	4	86,4	1,46 Mol Chlorhydrin rückgewonnen
Phenyl	0,1	0,1	96	5	—	—
Phenyl	0,3	0,3	130	30	84	Schmp. 95—96°

* Die Prozentzahlen geben den Sulfochloridgehalt des Produktes an.

Tabelle 6. Analysendaten einiger p-Toluolsulfosäureester.

p-Toluolsulfosäureester	Formel	Molekulargewicht	Schwefel		Verseifungszahl	
			ber.	gef.	ber.	gef.
n-Octyl*	$C_{15}H_{24}O_3S$	284,40	11,27	11,18	197,3	198,5
Glycerindi*	$C_{17}H_{20}O_7S_2$	400,45	16,01	15,90	280,2	281,7
Butandiol-(1,3)-di*	$C_{18}H_{22}O_6S_2$	398,48	16,09	16,25	281,6	281,0
Glycerintri	$C_{24}H_{26}O_9S_3$	554,63	17,34	17,35	—	—
m-Nitrophenyl	$C_{13}H_{11}O_5NS$	293,29	10,93	10,92	191,3	192,0
β-Naphthyl.....	$C_{17}H_{14}O_3S$	298,34	10,75	10,80	188,1	188,6
Hydrochinondi ...	$C_{20}H_{18}O_6S_2$	418,46	15,32	15,43	268,2	266,7

* Erstmalig dargestellt.

gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 170,1 g Äthylester (85% d. Th., bezogen auf p-Toluolsulfochlorid), Schmp. 33°. Wenn die Darstellung bei zu tiefen Temp. (um 0°) durchgeführt wird, kann der Ester bis zu 10% p-Toluolsulfochlorid enthalten.

Benzyl-p-toluolsulfonat. 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 108 g Benzylalkohol (1 Mol) wurden unter Rühren und Kühlung bei 2 bis 11° innerhalb von $2^1/_2$ Stdn. mit 100 ccm 25%iger NaOH (0,62 Mol NaOH) versetzt, 1 Std. weitergerührt und darnach die restlichen 95 g p-Toluolsulfochlorid eingetragen. Nun wurden bei 6 bis 15° im Laufe von $1^1/_2$ Stdn. weitere 100 ccm 25%iger NaOH zutropfen gelassen und schließlich 3 Stdn. bei 1 bis 6° gerührt. Das Gemisch wurde zur weitgehenden Verseifung des Sulfochlorids noch 3 Stdn. bei 8° gerührt, dann mit Wasser verdünnt und das weiße, feine Kristallmehl abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Benzylester wog 250 g, das sind 95,6% d. Th., schmolz bei 56° und war chlorfrei. Der so bereitete Ester konnte mehrere Wochen ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

$C_{14}H_{14}O_3S$ (M = 262,31). Ber. S 12,22. Verseifungszahl 213,9.

Gef. S 12,27. Verseifungszahl 215,7.

n-Octyl-p-toluolsulfonat. Bei Zusatz von 235 ccm 40%iger NaOH zu einem gut gerührten Gemisch von 64 g n-Octylalkohol (0,5 Mol) und 114 g p-Toluolsulfochlorid (0,6 Mol) bei 30 bis 40° innerhalb von $2^1/_2$ Stdn. und 2stünd. Ausrühren resultierte zunächst ein Ester mit 11% Sulfochloridgehalt. Nach $5^1/_2$stünd. Rühren mit 40%iger Lauge bei 40° betrug der Sulfochloridgehalt nur noch 0,04%. Die Esterausbeute betrug 118 g, das sind 82,9% d. Th. Nur 4% der Ausbeute an Octylester waren durch die Laugenbehandlung verseift worden. n_D^{20}: 1,4946. $Sdp._{0,55}$: 167 bis 168°.

b) Darstellung mit wäßr. NaOH und Acetonzusatz.

Glycerin-tri-p-toluolsulfonat. 23 g Glycerin (0,25 Mol) und 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) wurden zunächst mit 100 ccm Aceton und dann bei 1 bis 3° mit 120 ccm 25%iger NaOH versetzt. Darnach wurde noch 5 Stdn. bei 1 bis 2° gerührt. Es wurden nach Zugabe von Wasser, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen 58,8 g Triester gewonnen (63,7% d. Th.); Schmp. 103 bis 104° (aus Alkohol).

Hydrochinon-di-p-toluolsulfonat. 95 g p-Toluolsulfochlorid (0,5 Mol) und 27,5 g Hydrochinon (0,25 Mol) wurden in 100 ccm Aceton gelöst und in N_2-Atmosphäre innerhalb 1 Std. bei 30 bis 45° 130 ccm 25%iger NaOH hinzugegeben, 1 Std. bei 20 bis 30° gerührt und dann Wasser hinzugefügt. Der Ester wurde abgesaugt, mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 100 g, das sind 95,8% d. Th. Schmp. 163 bis 164°.

Ein Versuch, in gleicher Weise das p-Oxyphenyl-p-toluolsulfonat darzustellen, mißlang, da auch hier Bildung des Hydrochinondiesters eintrat.

2. Esterdarstellung nach anderen Methoden.

n-Butyl-p-toluolsulfonat. Zu einer Lösung von 18,5 g n-Butylalkohol (0,25 Mol) in 100 ccm absol. Äther wurden 5,8 g Na hinzugefügt und vollständig gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei 1 bis 3° 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) in zirka 100 ccm Äther hinzugegeben und dieses Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei 0° gerührt. Nach Zusatz von Wasser wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet. Es resultierten 44,7 g eines Produktes mit einem Sulfochloridgehalt von 9,23%, sodaß erst nach Entfernen desselben[7] 40,5 g reines n-Butyl-p-toluolsulfonat gewonnen wurden, das sind 71% d. Th.

Ein analoger Versuch mit n-Octylalkohol führte zu etwa dem gleichen Ergebnis.

Beim Arbeiten nach von *A. L. Kranzfelder* und *F. J. Sowa*[8] gemachten Angaben zur Darstellung des n-Butyl-p-toluolsulfonats wurde ebenfalls ein Produkt mit 10,8% p-Toluolsulfochlorid erhalten. Die Abdestillation des als Lösungsmittel dienenden großen Alkoholüberschusses führte zur weiteren Bildung von Dibutyläther. Der Sulfochloridgehalt bewirkte, wie immer, teilweise Zersetzung und Verfärbung des Produktes.

---

[7] Das Sulfochlorid wurde mit wäßr. Pyridin entfernt, worüber in Kürze berichtet wird.

[8] J. Amer. chem. Soc. 59, 1490 (1937).

Zusammenfassung.

Bei den Versuchen, nach den beschriebenen Methoden p-Toluolsulfosäureester aus dem Sulfochlorid herzustellen, treten oft Schwierigkeiten auf. Es wurden daher die günstigsten Darstellungsarten bei den verschiedensten Alkoholen und Phenolen ermittelt, wobei auch eine neue Arbeitsweise gefunden wurde. Innerhalb der einzelnen Methoden wurden die Einflüsse der Reaktionsbedingungen festgestellt, die zur Erzielung optimaler Ausbeuten und möglichst reiner Produkte erforderlich sind. Im Rahmen dieser Versuche wurden einige Ester erstmalig dargestellt.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

II. Über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 20. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Von organischen Basen sind Diäthylanilin und vor allem Pyridin zur Darstellung der p-Toluolsulfosäureester angewendet worden[1]. Die Verwendung von Diäthylanilin ist auf substituierte Phenole beschränkt geblieben und hier wegen der *Ullmann-Nádai*schen Reaktion besonders studiert worden. Pyridin als salzsäurebindendes Mittel ist dagegen in wesentlich stärkerem Maße und bei den verschiedensten Arten von p-Toluolsulfosäureestern verwendet worden[2].

Bei der Darstellung mittels Pyridin können drei verschiedene, unerwünschte Nebenreaktionen auftreten: Ätherbildung, Chlorierung und Bildung von wasserlöslichen, quaternären Pyridiniumsalzen. Im allgemeinen treten diese Produkte bei entsprechender Kühlung nur in geringem Maße auf. Der Methyl-, Äthyl-, Allyl- und Benzylester der p-Toluolsulfosäure dagegen reagieren sehr leicht mit Pyridin unter Bildung der quaternären Salze, so daß die Darstellung dieser Ester besondere Maßnahmen erfordert, über die weiter unten berichtet wird. Wir versuchten weiters, die verschiedenen Toluolsulfosäureester mit bedeutend weniger Pyridin

---

[1] Bezüglich ausführlicher Literaturzusammenstellung sei wie in der I. Mitteilung auf die Diplomarbeit *D. Klamann*, Technische Hochschule Wien, 1949/50, verwiesen. Außerdem vgl. auch *R. S. Tipson*, J. org. Chemistry **9**, 235 (1944).

[2] Z. B. *F. Reverdin* und *P. Crépieux*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2996 (1901); **35**, 1439 (1902). — *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 (1933); Org. Syntheses **20**, 50. — *H. Bretschneider* und *H. Haas*, Mh. Chem. **81**, 945 (1950).

zu erhalten, als bisher angegeben wurde, und gingen auch zur Herstellung größerer Estermengen über.

Es zeigte sich dabei, daß Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid nur in Anwesenheit hydroxylhaltiger Substanzen reagiert. Aus wasserfreiem, reinem Pyridin ließ sich p-Toluolsulfochlorid ohne Schwierigkeit auch in der Siedehitze umkristallisieren. Mit wasserhaltigem Pyridin reagierte es äußerst rasch und mit großer Wärmeentwicklung unter Bildung von p-toluolsulfosaurem und salzsaurem Pyridin. Eine so erhaltene Lösung setzte sich mit n-Butylalkohol in der Kälte praktisch nicht um. Bei Wasserbadtemperatur resultierte ein vollständig wasserlösliches Gemisch, das Butylpyridiniumsalze enthielt.

Bei Anwendung von trockenem Pyridin in der Kälte wurde (ebenfalls mit positiver Wärmetönung) stets nur der Ester gebildet, während wir in der Wärme neben den Pyridiniumsalzen die entsprechenden Alkylchloride erhalten haben. Die Versuche, n-Hexyl-, n-Octyl- und 1,6-Hexandiol-di-p-toluolsulfonat mit Hilfe von Pyridin bei etwa 60° darzustellen, ergaben fast keine Ester, aber große Mengen der entsprechenden Chloride neben Pyridiniumsalzen. Da *K. Heß* und *H. Stenzel*[3], zunächst allerdings nur bei Zuckerderivaten, annahmen, daß die Chlorierung nach der Esterbildung durch Einwirkung von Pyridinhydrochlorid verläuft, und eine Ausweitung dieser Theorie bisher nicht gelungen ist[4], wurden Versuche unternommen, Carbonsäure- und Sulfosäureester mit wasserfreiem Pyridinhydrochlorid zu spalten in Anlehnung an die Ätherspaltung nach *V. Prey*[5].

Sowohl Carbon- als auch besonders p-Toluolsulfosäureester wurden von geschmolzenem Pyridinhydrochlorid unter Bildung der entsprechenden Menge Alkylchlorid gespalten. Bei Durchführung der Versuche in Analogie zu *Heß* und *Stenzel*[3] in Pyridinlösung bei etwa 100° wurden erwartungsgemäß nur Pyridiniumsalze erhalten, so daß es nicht möglich war, festzustellen, ob intermediär auch hier die Alkylchloride entstanden waren. Es wurde daher eine Spaltung des Octyl-p-toluolsulfonats in siedendem Chloroform bei Abwesenheit von freiem Pyridin ausgeführt, wobei wieder das Alkylchlorid isoliert werden konnte; der n-Octylalkohol selbst ergab unter diesen Bedingungen kein Chlorid.

Weiter wurde eine Esterdarstellung mit Pyridin bei 60 bis 80° ausgeführt, bei der das gebildete Pyridinhydrochlorid durch wasserfreie Soda abgefangen wurde. Tatsächlich konnte neben wasserlöslichem Pyridiniumsalz nur der p-Toluolsulfosäureester gefaßt werden; Alkylchlorid war nicht entstanden. Unsere Untersuchungen über die Reaktion von Pyridin-

---

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 981 (1935).
[4] *R. S. Tipson*, J. org. Chemistry **9**, 235 (1944).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 350, 445 (1942).

hydrochlorid mit Estern sind noch nicht abgeschlossen, doch können die angeführten Ergebnisse bereits zur Festigung der genannten Theorie beitragen.

Mit zunehmendem Molekulargewicht reagieren die p-Toluolsulfosäureester einwertiger aliphatischer Alkohole immer träger mit Pyridin, so daß die Bildung von Pyridiniumverbindungen in den Hintergrund tritt. Die Esterausbeuten steigen demgemäß an. Nach unseren Versuchsergebnissen ist in Übereinstimmung mit *Tipson*[4] nur zweierlei bei der Darstellung von Sulfosäureestern mit Hilfe von Pyridin erforderlich. Einerseits müssen alle Reaktionspartner völlig wasserfrei sein, da das Sulfochlorid sonst sofort hydrolysiert wird. Anderseits muß die Reaktion bei entsprechend tiefen Temperaturen (meist um 0°) durchgeführt werden. Nur ausnahmsweise (z. B. bei höheren aliphatischen Alkoholen) genügen Temperaturen von 15 bis 20°.

Bei den von *Tipson*[4] beschriebenen kleinen Ansätzen in viel überschüssigem Pyridin konnten auch wir sofort alles Sulfochlorid zusetzen. Um aber große Estermengen mit relativ wenig Pyridin darzustellen, mußten wir das Gemisch Alkohol-Pyridin gut kühlen, ehe unter steter Kontrolle der Temperatur das p-Toluolsulfochlorid eingetragen wurde. Umgekehrte Arbeitsweisen ergaben schlechtere Ausbeuten. Überschüssiges Pyridin wurde nur so viel eingesetzt, als zur Erzielung einer gut rührbaren Reaktionsmasse notwendig war. Ein Zusatz von Äther od. dgl. bot bei höheren Alkoholen keinen besonderen Vorteil.

So ließen sich die verschiedensten Ester leicht darstellen. Genaue Einhaltung der Bedingungen war bei den Derivaten des Äthylenglykols erforderlich, bei denen schon zu lange Reaktionszeit wasserlösliche Pyridiniumverbindungen entstehen ließ.

Die Veresterung des Glycerins lieferte bei Anwendung von 2 Molen p-Toluolsulfochlorid einen Diester; 3 Mole ergaben dagegen den Triester.

Bei Phenolen hat diese Methode keine große Bedeutung, da deren Ester mit Lauge oder Natriumcarbonat viel billiger und einfacher dargestellt werden können[6].

Tipson[4] hat beobachtet, daß bei tiefer Temperatur unter Einhaltung einer bestimmten Reaktionszeit auch mit Hilfe von Pyridin z. B. 72% p-Toluolsulfosäureäthylester erhalten werden können. Es ist also diesfalls die Bildungsgeschwindigkeit des Esters größer als die der Pyridiniumverbindung. Die einander widersprechenden Berichte über die Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin gegenüber denen mit Pyridin-Chloroform-Gemischen[7] ließen uns vermuten, daß auch durch Chloroformzusatz die Bildung der Pyridiniumverbindungen verzögert

---

[6] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 452 (1951).
[7] *K. Freudenberg* und *H. Heß*, Liebigs Ann. Chem. **448**, 121 (1926).

werden könnte. In dieser Richtung ausgeführte Versuche (vgl. Tabelle 2) zeigten, daß tatsächlich durch Lösungsmittelzusätze auch jene p-Toluolsulfosäureester mit Pyridin darstellbar sind, bei denen sonst nur die Pyridiniumverbindungen der Ester anfallen. Vorläufig wurden Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther erprobt. Die Wirksamkeit von Äther beruht wohl zum Teil darauf, daß wegen seines diesbezüglich geringfügigen Lösevermögens gebildetes Pyridinhydrochlorid während der Reaktion teilweise ausfällt. In welcher Weise Lösungsmittel die Bildung von Pyridiniumverbindungen verhindern, kann aber erst nach umfassenderen Versuchen gesagt werden.

Die anfangs berichtete heftige Reaktion von wasserhaltigem Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid ermöglichte, alle Ester säurechloridfrei zu erhalten, die nicht allzu leicht Pyridiniumverbindungen bilden. Durch Behandlung des event. in Äther gelösten Esters mit wäßrigem Pyridin läßt sich das p-Toluolsulfochlorid quantitativ entfernen. Auf Grund dieser Reaktionsweise haben wir auch eine Methode zur raschen qualitativen und quantitativen Bestimmung von Sulfochloriden entwickelt, worüber getrennt berichtet wird.

Bei den in dieser Arbeit sowie in der I. Mitt.[6] als günstig angegebenen Methoden fielen die p-Toluolsulfosäureester, wenn nicht anders vermerkt, ohne Destillation und Umkristallisation stets sehr rein an. Da der Reinheitsgrad der Ester wesentlich ihr Verhalten bestimmt, berichten wir im experimentellen Teil auch von unseren Beobachtungen über die Eigenschaften der von uns dargestellten p-Toluolsulfonate.

Experimenteller Teil.

Es werden nur die unseres Wissens erstmalig dargestellten p-Toluolsulfosäureester näher beschrieben.

a) Darstellung mit Pyridin.

n-Hexyl-p-toluolsulfonat[8]. 26 g n-Hexylalkohol (0,2 Mol) und 80 g Pyridin (1 Mol) wurden unter Rühren auf — 8° abgekühlt und bei — 3 bis — 8° mit 45 g p-Toluolsulfochlorid (0,24 Mol) versetzt. Darnach wurde 5 Stdn. bei 0 bis — 8° gerührt, mit Wasser und schließlich mit verd. Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt. Der sich abscheidende Ester wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. HCl, Wasser, verd. NaOH und wieder mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Ester im Ölpumpenvak. bei 149°/0,5 mm destilliert. Ausbeute: 44,3 g (86,4% d. Th.); n_D^{20}: 1,4996.

$C_{13}H_{20}O_3S$ (M = 256,35). Ber. S 12,51. Verseifungszahl 218,9.
Gef. S 12,64. Verseifungszahl 219,0.

[8] *K. H. Slotta* und *R. Behnisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 360 (1933), haben den n-Hexylester dargestellt, ohne nähere Angaben über ihn zu machen.

Tabelle 1. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin.

Ester	Einsatzmengen in Mol			Zugabe-		Ausrühren		Ausbeuten bez. auf Alkohol %
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	Pyridin	Zeit Stdn.	Temperatur ° C	Zeit Stdn.	Temperatur ° C	
n-Propyl	0,27	0,25	1	1	—4 bis —10	5	—2 bis —10	86,1
n-Butyl	0,55	0,5	1,25	2	—8 bis —10	2	—8	86,8
n-Hexyl	0,24	0,2	1	1	—3 bis —8	5	0 bis —8	86,4
n-Octyl	0,24	0,2	1	3/4	—4 bis —8	5	0 bis —7	90,5
n-Dodecyl...	0,24	0,2	1	1	—4 bis —8	5	—2 bis —6	97,9
n-Octadecyl .	1,2	1	5	5	7—22	3	22	98,0
Isopropyl ...	1,1	1,05	2	5	—10 bis +10	3	8—9	78,0
Cyclohexyl ..	1	1	2	3	7—10	5	7—11	81,0
Cyclopentyl .	0,55	0,5	1,25	1 1/2	1—2	1	1—2	84,7
β-Chloräthyl.	0,3	0,25	0,63	1 1/2	1—3	1	1—2	96,6
Carbäthoxymethyl* ..	0,5	0,5	1	2	0—5	—	—	60,0
Äthylenglykoldi ..	0,52	0,25	1	2	—4 bis —10	2	—4 bis —8	87,3
Butandiol-(1,3)-di ...	0,52	0,25	1,5	2	1—4	2	2—8	67,9
Hexandiol-(1,6)-di ...	2,2	1	5	5	—5 bis 0	4	0—1	78,5
Glycerindi ..	0,55	0,25	1,25	1	2—5	4	2—5	71,0
Glycerintri ..	0,36	0,1	0,75	2	—2 bis +5	2	0—1	93,3
Phenyl	0,2	0,2	0,5	—	30	2	0—10	80,0
o-Nitrophenyl....	0,1	0,1	0,25	—	30	2	0—10	81,0
p-Nitrophenyl....	0,1	0,1	0,25	—	30	2	0—10	84,4

* $C_{11}H_{14}O_5S$ (M = 258,28). Ber. S 12,41. Verseifungszahl 434,5.
Gef. S 12,58. Verseifungszahl 433,2.

Schmp. 47 bis 48°. Von *M. S. Newman* und *B. J. Magerlein*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 469 (1947), nur flüssig erhalten.

Die Darstellung der p-Toluolsulfosäureester der anderen aliphatischen Alkohole wurde analog durchgeführt (vgl. Tabelle 1). Nach Verdünnen mit Wasser bzw. Ansäuern mit HCl fest anfallende Ester werden am vorteilhaftesten sofort abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

Cyclopentyl-p-toluolsulfonat. 43 g Cyclopentanol (0,5 Mol) wurden in 100 g trockenem Pyridin (1,25 Mol) gelöst und auf 1° abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden unter Rühren innerhalb 90 Min. 104,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,55 Mol) eingetragen und anschließend noch 1 Std. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der noch flüssige Ester mit Kaliumkarbonat getrocknet und abfiltriert. Ausbeute: 101,7 g (84,7% d. Th.); n_D^{20}: 1,5245; Schmp. 28°.

$C_{12}H_{16}O_3S$ (M = 240,31). Ber. S 13,34. Verseifungszahl 233,5.
Gef. S 13,17. Verseifungszahl 229,8.

Hexandiol-(1,6)-di-p-toluolsulfonat. 120 g 1,6-Hexandiol (1 Mol) wurden in 400 g Pyridin (5 Mol) gelöst, auf — 5° abgekühlt und dann unter Rühren 420 g p-Toluolsulfochlorid (2,2 Mol) so zugegeben, daß die Temp. stets zwischen — 5 und 0° blieb. Als nach 5 Stdn. alles Sulfochlorid eingetragen war, wurde noch weitere 4 Stdn. ausgerührt und wie sonst aufgearbeitet. Ausbeute: 334 g (78,5% d. Th.). Der Schmp. betrug zunächst 68°, nach Umkristallisation aus Benzol und Alkohol 71 bis 72°.

$C_{20}H_{26}O_6S_2$ (M = 426,53). Ber. S 15,03. Verseifungszahl 263,1.
Gef. S 15,19. Verseifungszahl 265,3.

b) Darstellung mit Pyridin in Lösungsmitteln.

Methyl-p-toluolsulfonat. 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 18 g absol. Methanol wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und auf 1 bis 3° abgekühlt. Bei dieser Temp. wurden 40 g Pyridin (0,5 Mol) unter Rühren zutropfen gelassen und anschließend noch $^1/_2$ Std. weitergerührt. Die so erhaltene Lösung roch stark nach Pyridin, reagierte aber sauer (Pyridinchlorhydrat). Durch Zugabe von verd. Salzsäure wurde das Pyridin in das Hydrochlorid übergeführt und die abgetrennte Chloroformlösung darnach mehrmals mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen der Lösung und Abtreiben des Chloroforms verbleibende Ester erstarrte beim Abkühlen vollständig, zeigte einen Schmp. von 28 bis 29° und war vollkommen sulfochloridfrei. Ausbeute: 33,6 g Methyl-p-toluolsulfonat (72,3% d. Th.). Bei Siedetemperatur der Chloroformlösung bildete sich bei sonst gleicher Reaktionsdurchführung die Pyridiniumverbindung.

Der Versuch konnte mit dem gleichen Ergebnis auch in Tetrachlorkohlenstoff oder Äther durchgeführt werden. Ebenso wurden das Äthyl- und Allyl-p-toluolsulfonat dargestellt (vgl. Tabelle 2).

Benzyl-p-toluolsulfonat. 27 g Benzylalkohol und 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (je 0,25 Mol) wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und auf — 14° abgekühlt. Unter Rühren wurden innerhalb 1 Std. bei — 7 bis — 12° 40 g Pyridin (0,5 Mol) zutropfen gelassen und noch 20 Min. bei dieser Temp. gerührt. Nach Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Chloroformschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Chloro-

Tabelle 2. Darstellung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridin in Lösungsmitteln.

Ester	Einsatzmengen in Mol			Zugabe-		Ausrühren		Ausbeuten bez. auf Sulfochlorid %
	p-Toluolsulfochlorid	Alkohol	Pyridin	Zeit Stdn.	Temperatur ° C	Zeit Stdn.	Temp. ° C	
Methyl	0,25	0,5	0,5	$2^1/_2$	1—3	$2^1/_2$	1—2	72,3
Methyl*	0,25	0,5	0,5	2	1—3	2	1—3	70,9
Methyl**	0,25	0,5	0,5	$1^1/_4$	1—3	$1^1/_2$	1—3	87,4
Äthyl.....	0,25	0,32	0,5	2	3—4	$2^1/_2$	3—4	85,0
Allyl	0,25	0,25	0,5	2	1—4	2	1—3	63,2
Benzyl	0,25	0,25	0,5	1	—7 bis —12	$^1/_3$	—10	70,5

* Versuch mit Tetrachlorkohlenstoff.
** Versuch mit Äther.

form wurde dann bei Normaltemp. abgedunstet, da beim Erwärmen der Lösung Zersetzung eintreten kann. Ausbeute: 46,2 g Benzyl-p-toluolsulfonat (70,5% d. Th.).

Wurde der gleiche Ansatz bei 1 bis 3° mit Pyridin versetzt (wie beim Methylester beschrieben), so resultierte Benzylchlorid.

c) Sulfochloridentfernung aus n-Butyl-p-toluolsulfonat mit Hilfe von Pyridin.

300 g n-Butyl-p-toluolsulfonat mit einem Sulfochloridgehalt von 11,3% wurden mit etwas Eis versetzt und unter Rühren oder Schütteln etwa 50 g Pyridin, das 5 bis 10 g Wasser enthielt, hinzugegeben. Die Temp. wurde bei 30 bis 40° gehalten. Bei zu tiefen Temp. verseifte das p-Toluolsulfochlorid schlechter. Nach beendeter Hydrolyse wurde verd. HCl bis zur vollständigen Bindung des Pyridins zugesetzt und die wäßr. Schicht abgetrennt. Nach Waschen mit Wasser, verd. Natronlauge und wieder mit Wasser wurde getrocknet. Die erhaltenen 260 g Ester waren vollkommen sulfochloridfrei.

d) Umsetzung von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridinhydrochlorid.

Umsetzung des n-Butyl-p-toluolsulfonats. 22,8 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 18,5 g Pyridinhydrochlorid (0,16 Mol) wurden zirka 1 Std. am absteigenden Kühler im Ölbad auf 170 bis 180° erhitzt. Das in ziemlich heftiger Reaktion gebildete Butylchlorid wurde aufgefangen und wog 7,95 g (86,5% d. Th.). $Sdp._{760}$: 78°; n_D^{20}: 1,4021.

Die Umsetzung des Äthyl-p-toluolsulfonats verlief analog.

Umsetzung des n-Butyl-p-toluolsulfonats mit Pyridinhydrochlorid in Pyridinlösung. 22,8 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) wurden in 20 g Pyridin (0,25 Mol) gelöst und mit 16 g Pyridinhydrochlorid (0,14 Mol) versetzt. Nach 5stünd. Erhitzen am siedenden Wasserbad wurde mit verd. HCl versetzt und die wäßr. Lösung ausgeäthert. Der Äther enthielt kein Butylchlorid.

Die wäßr. Lösung wurde nun mit KOH stark alkalisch gemacht und 7 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ein Teil dieser Lösung wurde sodann alkalisch destilliert, wobei nur etwas Pyridin erhalten wurde. Der Rest der Lösung wurde erst nach Ansäuern mit Salzsäure destilliert. Butylchlorid konnte auch hier nicht isoliert werden. Erwartungsgemäß hatten sich Pyridiniumverbindungen gebildet.

Ein analoger Versuch mit n-Octyl-p-toluolsulfonat zeigte das gleiche Ergebnis.

Umsetzung des n-Octyl-p-toluolsulfonats mit Pyridinhydrochlorid in Chloroformlösung. 28,4 g n-Octyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) und 18,5 g Pyridinhydrochlorid (0,16 Mol) wurden mit 38 g Chloroform versetzt und dieses Gemisch unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Chloroformschicht mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther abgedampft und das Produkt im Vak. destilliert. Es wurden 13,5 g n-Octylchlorid (91% d. Th.) gewonnen. ($Sdp._{16}$: 78 bis 79°; n_D^{20}: 1,4318.) Da als Rückstand 1,6 g unveränderter n-Octylester verblieben, wurden 96,5% des gespaltenen Esters als Octylchlorid erhalten.

Versuch der Umsetzung von n-Octylalkohol mit Pyridinhydrochlorid in Chloroformlösung. 13 g n-Octylalkohol (0,1 Mol) und 18 g Pyridinhydrochlorid

(0,156 Mol) wurden mit 25 ccm Chloroform versetzt und 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser gewaschen, die Chloroformschicht getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vak. destilliert und erwies sich als n-Octylalkohol, der fast quantitativ wiedergewonnen wurde ($Sdp._9$: 82 bis 84°). In der wäßr. Lösung konnten 0,156 Mol Pyridinhydrochlorid durch Chlortitration ermittelt werden. Es hatte also kein Umsatz stattgefunden.

Bildung von n-Hexylchlorid aus n-Hexylalkohol, Sulfochlorid und Pyridin in der Wärme. 38 g p-Toluolsulfochlorid und 20,4 g n-Hexylalkohol (je 0,2 Mol) wurden mit 32 g Pyridin (0,4 Mol) unter Rühren versetzt, wobei die Temp. des Reaktionsgemisches auf 50 bis 60° stieg. Nach zirka 1 Std. wurde Wasser und HCl zugegeben, die wasserunlösliche Schicht in Äther aufgenommen, getrocknet und der Ätherrückstand im Vak. fraktioniert. Es wurden 8,5 g n-Hexylchlorid erhalten (35,4%) ($Sdp._{759}$: 131 bis 132°; n_D^{20}: 1,4199). Als Rückstand hinterblieb etwas n-Hexyl-p-toluolsulfonat.

Bei ähnlichen Versuchen mit n-Octylalkohol und 1,6-Hexandiol wurden ebenfalls die entsprechenden Chloride erhalten.

Darstellung von n-Butyl-p-toluolsulfonat aus n-Butylalkohol, Sulfochlorid, Pyridin und Soda in der Wärme. 14,8 g n-Butylalkohol (0,2 Mol), 30 g wasserfreie Soda und 40 g Pyridin (0,5 Mol) wurden unter Rühren innerhalb 1 Std. bei 60 bis 80° mit 38 g p-Toluolsulfochlorid (0,2 Mol) versetzt. Bei jeder Sulfochloridzugabe trat lebhafte CO_2-Entwicklung und Temperaturerhöhung um 15 bis 20° ein. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch allmählich mit Wasser versetzt, wobei abermals heftiges Schäumen auftrat. Nach Ansäuern mit verd. HCl wurden 7 g n-Butyl-p-toluolsulfonat als wasserunlösliche Schicht erhalten (15,3% d. Th.; n_D^{20}: 1,5045; Verseifungszahl: Ber. 245,8, gef. 244,5). Das Produkt war frei von Butylchlorid. Bei der hohen Reaktionstemp. war hauptsächlich die Pyridiniumverbindung entstanden.

Über Eigenschaften der p-Toluolsulfosäureester.

Die p-Toluolsulfosäureester mit niederem Schmp. sind oft nur schwer zur Kristallisation zu bringen. Diese oft wochenlang unter ihrem Schmp. als Flüssigkeit haltbaren Ester erstarren spontan, wenn sie geimpft oder noch stärker unterkühlt werden.

Die p-Toluolsulfosäureester der niederen primären aliphatischen Alkohole können im Vak. der Ölpumpe destilliert werden. Beim n-Octylester setzt aber bereits eine geringe Zersetzung unter Bildung freier Sulfosäure ein. Wir fanden im Destillat etwa 1 bis 2% freie Sulfosäure, die nach einiger Zeit in Form von Nadeln auskristallisierte. Sie konnte durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Der 2-Äthyl-n-hexylester zerfiel im Vak. von 1 mm in p-Toluolsulfosäure und 2-Äthylhexen-(1). Beim n-Hexylester war eine Zersetzung kaum merklich. Aus dem Dodecylester kann nur noch enthaltener Laurylalkohol bis unter 1% abdestilliert werden, ohne daß eine wesentliche Zersetzung des Esters eintritt.

Die Ester von unsubstituierten Phenolen sind im allgemeinen bis zu Temp. von 180° beständig und durch wäßr. Lauge schwer verseifbar.

Die p-Toluolsulfosäureester sek. aliphat. und cycloaliphat. Alkohole sind temperaturempfindlich und zersetzen sich bei etwa 150°. Destillierbar sind sie daher nur bei entsprechend hohem Vak. Die Ester cycloaliphat. Alkohole und auch der des Allylalkohols neigen beim längeren Aufbewahren

zur Zersetzung, vor allem wenn sie mit p-Toluolsulfochlorid oder sonst verunreinigt sind. So zersetzte sich das Cyclopentyl-p-toluolsulfonat nach monatelangem Stehen unter Bildung zweier Schichten. Die untere bestand aus p-Toluolsulfosäure, die obere aus einem nicht näher untersuchten Harz.

Beim Benzyl-p-toluolsulfonat beobachteten wir die auch von *Gilman* und *Beaber*[9] beschriebene und verschiedentlich[10, 4] näher untersuchte, spontane Zersetzung. Der von uns mit wäßr. NaOH dargestellte Benzylester[6] war praktisch frei von Sulfochlorid und konnte ohne Zers. mehrere Wochen im Exsikkator über Calciumchlorid oder in einer Pulverflasche aufbewahrt werden. Um den Einfluß von Beimengungen auf die Haltbarkeit des Esters festzustellen, haben wir einen Teil des Esters aus benzolischer Lösung mit Petroläther nach *Medwedew* und *Alexejewa*[10] gefällt und eine 2. Probe mit Petroläther nach *Tipson*[4] gewaschen. Aber auch die so behandelten Produkte waren nicht beständiger als der ursprüngliche Benzylester. Im Exsikkator über Schwefelsäure zersetzte sich das nach *Medwedew* und Mitarbeiter[10] gereinige p-Toluolstulfonat auch bei uns nach 20 Min., die beiden anderen erst nach einigen Stdn. Über konz. Salzsäure zerfielen alle drei Produkte nach zirka 2 Tagen. Mit p-Toluolsulfosäure verunreinigt, waren sie nur wenige Stdn. beständig. p-Toluolsulfochlorid führte erst nach etwa 2 Tagen zum Zerfall. Bei Zugabe von Benzylalkohol nahm die Haltbarkeit nicht wesentlich ab.

Wir versuchten, die Zersetzungsprodukte weitgehendst zu identifizieren. Bei heftiger Reaktion bildete sich zunächst eine dunkle Schmelze, die sich in 2 Schichten trennte. Beide erstarrten während der Abkühlung. Die untere, wasserlösliche Schicht bestand aus p-Toluolsulfosäure, die in der entsprechenden Menge enstanden war. Die obere Schicht besaß die gleichen Eigenschaften, die *Zincke*[11] und *Zonew*[12] bei Verbindungen der Zusammensetzung $(C_7H_6)_x$ beschrieben haben, die sie durch Erwärmen von Benzylchlorid mit fein verteiltem Silber oder Kupfer, bzw. durch Vermischen von Benzylchlorid mit Stannichlorid erhielten. Bei milderer Zersetzung entstanden flüssige, niederpolymere Anteile, die teilweise im Vak. zwischen 100 und 200°/9 mm destilliert werden konnten[13].

Nach unseren Untersuchungen wird eine Zersetzung des Benzyl-p-toluolsulfonats durch p-Toluolsulfosäure und Schwefelsäure katalysiert. p-Toluolsulfochlorid wirkt vermutlich erst nach Bildung freier Sulfosäure. Salzsäure hat eine geringere Wirkung, während Benzylalkohol keinen bedeutenden Einfluß hat.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung von Alkoholen und Phenolen mit p-Toluolsulfochlorid zu den entsprechenden Estern mit Hilfe von Pyridin wurde studiert.

---

[9] *H. Gilman* und *N. J. Beaber*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

[10] *S. S. Medwedew* und *E. N. Alexejewa*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 131 (1932). — *J. Ogata*, *R. Kometani* und *R. Oda*, Bull. Inst. physic. chem. Res. (Tokio) **22**, 583 (1943).

[11] *T. Zincke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 739 (1869); Liebigs Ann. Chem. **150**, 368 (1869).

[12] *N. S. Zonew*, J. russ. physik.-chem. Ges. **48**, 550 (1916).

[13] Vgl. hierzu auch *Z. Földi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 656 (1927).

Es wurden dazu günstige Arbeitsbedingungen ermittelt und einige p-Toluolsulfosäureester neu dargestellt.

Es wurde gefunden, daß die Bildung von Pyridiniumverbindungen durch Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unterdrückt wird, so daß auf diese Weise auch die niederen Ester leicht mit Pyridin erhalten werden.

Durchgeführte Spaltungen von p-Toluolsulfosäureestern mit Pyridinhydrochlorid ergaben die entsprechenden Alkylchloride, wodurch die bei zu hohen Veresterungstemperaturen auftretende Bildung derselben erklärt werden kann.

Über eine Methode zur Bestimmung von Sulfochloriden.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Der Gehalt einer Substanz an Sulfochlorid oder Carbonsäurechlorid läßt sich durch Bestimmung des Gesamtchlors nur dann ermitteln, wenn sonst kein andersartig gebundenes Halogen vorliegt. Die Verseifungszahl kann dagegen nur bei Abwesenheit anderer verseifbarer Substanzen herangezogen werden. Aus diesem Grunde haben wir die in Gegenwart von Wasser oder Alkohol beobachtete heftige Reaktion von Pyridin mit p-Toluolsulfochlorid[1] zur Ausarbeitung einer Bestimmungsmethode von Sulfochloriden verwertet.

Es hatte sich gezeigt, daß Sulfochloride und auch Carbonsäurechloride von wasserhaltigem Pyridin rasch und quantitativ verseift werden, worauf das so in ionogene Form übergeführte Chlor nach Ansäuern mit Salpetersäure sofort titriert werden kann[2]. In Sulfochloriden, die wie das p-Toluolsulfochlorid mit Wasser allein in der Kälte erst nach geraumer Zeit merklich reagieren, kann vor der eigentlichen Sulfochloridbestimmung der Gehalt an eventuell vorhandenem ionogenem Chlor ermittelt werden.

Hierzu wird die Probe erst mit Wasser geschüttelt und in diesem dann nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure das Chlor titriert. Zur Bestimmung des Sulfochloridgehaltes wird eine gesonderte Einwaage mit wäßrigem Pyridin versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und dann das Chlor titriert. Bei Abwesenheit von ionogenem Chlor bzw. nach Auswaschen desselben kann die Prüfung auf Sulfochlorid auch bloß qualitativ durchgeführt werden.

---

[1] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 460 (1951).

[2] Anilin und Chinolin können ebenso verwendet werden. Ansäuern ist unbedingt erforderlich, da Silberchlorid in freiem Pyridin löslich ist.

Unsere Arbeitsmethode erwies sich als sehr einfach und zeitsparend; vor allem bei zahlreichen Reihenuntersuchungen konnte sie bestens angewandt werden. Es stören lediglich Substanzen mit sehr beweglichem Halogen, wie z. B. Benzylchlorid und 2,4-Dinitrochlorbenzol.

Experimenteller Teil.

Die Titration des Chlors wurde nach der Methode von *Volhard*[3] in der Modifikation nach *V. Rothmund* und *A. Burgstaller*[4] ausgeführt. Bei der Bestimmung des ionogenen Chlors ist jedoch ein Aufkochen des Silberchloridniederschlages nicht möglich, da bei höherer Temp. bereits merkliche Reaktion des Sulfochlorids mit Wasser eintreten kann.

Beispiel der quantitativen Bestimmung von p-Toluolsulfochlorid in einem p-Toluolsulfosäureester.

5,351 g n-Butyl-p-toluolsulfonat, dessen Gehalt an ionogenem Chlor in der oben genannten Weise zu 0,00070 g/1 g Sbst. ermittelt worden war. wurden zunächst mit etwa der gleichen Menge Pyridin und dann unter Kühlung mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Bei Anwesenheit von Sulfosäureestern ist eine Erwärmung tunlichst zu vermeiden, da das gebildete Pyridinhydrochlorid mit dem Ester unter Bildung von Alkylchlorid reagiert und somit Chlorverluste eintreten. Nach wenigen Min. wurde mit 30 bis 50 ccm dest. Wasser und mit Salpetersäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt, wobei sich die Hauptmenge des Esters wieder ausschied. Nun wurde mit 0,1 n Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösung in der oben genannten Art titriert. Die verbrauchten 12,41 ccm 0,1 n Silbernitrat entsprachen 0,008223 g Gesamtchlor/1 g Einwaage.

Aus der Differenz der Werte für das ionogene und das Gesamtchlor errechnete sich die Menge des auf das Sulfochlorid entfallenden Chlors mit 0,007523 g/1 g Einwaage. Das entsprach 0,04045 g p-Toluolsulfochlorid/1 g Einwaage, das sind 4,045%.

Ein gereinigtes p-Toluolsulfochlorid vom Schmp. 69° C gab nach oben beschriebener Methode z. B. folgende Werte (ionog. Chlor negativ):

Einwaage g	0,1 n $AgNO_3$ ccm	0,1 n NH_4SCN ccm	Gef. % p-Toluolsulfochlorid
0,5193	30	2,81	99,85
0,4371	30	7,11	99,93
0,4514	30	6,22	100,18

Vom gleichen p-Toluolsulfochlorid wurde der Gehalt an Gesamtchlor nach *Carius* bestimmt und weiterhin das verseifbare Chlor durch Titration desselben in der durch Verseifen mit chloridfreier, alkohol. KOH erhaltenen Lösung mit Silbernitrat nach Ansäuern mit Salpetersäure. Der Wert des letzteren Chlorgehaltes stimmte gut mit dem nach unserer Methode erhaltenen überein, der Gesamtchlorgehalt lag etwas zu hoch.

[3] Liebigs Ann. Chem. **190**, 23 (1878).

[4] Z. anorg. allg. Chem. **63**, 330 (1909). — Vgl. auch *F. P. Treadwell*, Analytische Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 615. 1943.

Tabelle 1. Chlorbestimmung in p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 69° C) nach anderen Methoden.

	Gesamtchlor nach *Carius*		Titration nach Verseifung mit KOH
g Einwaage	0,1082	0,1363	0,5237
g AgCl	0,0823	0,1040	—
ccm 0,1 n $AgNO_3$	—	—	27,39
% Cl	18,81	18,87	18,544
entspr. % Sulfochlorid	101,16	101,48	99,707

Tabelle 2. Bestimmung von verschiedenen gereinigten Säurechloriden mit Hilfe von Pyridin.

	Einwaage g	ccm 0,1 n $AgNO_3$	Entspr. % Säurechlorid
Benzolsulfochlorid	0,3850	21,77	99,87
Benzoylchlorid	0,5749	41,20	100,74
Ölsäurechlorid	0,8955	29,80	100,13
p-Toluolsulfochlorid	0,4970	26,01	99,77[5]
„	0,5380	28,15	99,75[6]

Den Beweis, daß die Chlorverluste bei anwesenden Estern durch die Umsetzung derselben mit dem gebildeten Pyridinhydrochlorid unter Bildung von Alkylchloriden eintreten[1], erbrachte folgender Versuch:

Reines p-Toluolsulfochlorid gab auch nach Wärmebehandlung mit wäßr. Pyridin die entsprechenden Werte. Wurde jedoch nach einer so vorgenommenen Verseifung ein p-Toluolsulfosäureester zugesetzt und abermals kurz erhitzt, so zeigte die Titration einen wesentlich geringeren Wert (bei unseren Versuchen oft nur 50%) des tatsächlichen Chlorgehaltes an.

Alkylchloride (z. B. Butylchlorid) reagierten unter diesen Bedingungen nur geringfügig mit Pyridin.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfosäure- und Carbonsäurechloriden mit Pyridin und Wasser wird eine Methode zur raschen qualitativen und quantitativen Bestimmung derselben beschrieben, die vor allem bei Anwesenheit anderer verseifbarer oder chlorhaltiger Substanzen mit Vorteil angewandt werden kann.

[5] Mit Anilin.
[6] Mit Chinolin.

Komplexe Chloride I.
Verbindungen des Arsenpentachlorids.

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 23. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Das Arsen nimmt in seinem Verhalten gegenüber Chlor eine eigenartige Stellung ein. Während die Pentachloride sowohl des Phosphors als auch des Antimons bekannt sind, gelingt es nicht, die entsprechende Arsenverbindung zu isolieren. Wohl löst Arsentrichlorid namentlich bei tiefer Temperatur reichlich Chlor, doch wird dieses schon beim Durchleiten indifferenter Gase wieder abgegeben[1]. Eine bei 0° mit Chlor gesättigte Lösung von Arsentrichlorid erstarrt nach *Besson*[2] erst bei —30°, während reines Arsentrichlorid schon bei —13° fest wird. *Baskerville* und *Bennet*[3] erhielten durch Einleiten von Chlor in Arsentrichlorid bei —78° eine Flüssigkeit, die durch Erwärmen auf —31° vom überschüssigen Chlor befreit werden sollte. Die zurückbleibende Flüssigkeit entsprach bei —35° der Zusammensetzung $AsCl_6$ und bei —25° einer solchen von $AsCl_5$; woraus die Autoren, ohne analytische Ergebnisse anzuführen, auf die Existenz des Arsenpentachlorids schließen. Daß es sich dabei nicht um definierte chemische Verbindungen gehandelt hat, unterliegt wohl kaum einem Zweifel. So konnten *Smith* und *Hora*[4] zeigen, daß die Schmelzpunktskurve für Arsentrichlorid-Chlor bis zur Zusammensetzung $AsCl_9$ auf —60° kontinuierlich abfällt, ohne daß eine chlorreichere chemische Verbindung als Arsentrichlorid dabei entsteht. Auch eine kritische Untersuchung des Systems Arsen-Chlor durch *Biltz* und *Meinecke*[5]

---

[1] *J. Mayrhofer*, Liebigs Ann. Chem. **158**, 326 (1871).
[2] *A. Besson*, C. R. Acad. Sci. Paris **109**, 940 (1889).
[3] *C. Baskerville* und *H. H. Bennet*, J. Amer. chem. Soc. **24**, 1070 (1902).
[4] *W. R. Smith* und *J. E. Hora*, J. Amer. chem. Soc. **26**, 632 (1904).
[5] *W. Biltz* und *E. Meinecke*, Z. anorg. allg. Chem. **131**, 1 (1923).

erbrachte keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz eines Arsenpentachlorids.

Außer einigen organischen Abkömmlingen, die aber weniger als 5 Chloratome enthalten, waren auch komplexe Verbindungen des Arsenpentachlorids bisher unbekannt, doch ist ihre Existenz entsprechend der *Biltz*-Regel (S. 476) durchaus zu erwarten. Chlorreiches Arsentrichlorid ist auf sein chemisches Reaktionsvermögen noch nicht geprüft worden. Im Zuge von Untersuchungen über Reaktionen in flüssigem wasserfreien Arsentrichlorid wurden nun auch einige Reaktionen des bei 0° mit Chlor gesättigten Arsentrichlorids studiert. Es zeigte sich dabei, daß bei der Anlagerung von Arsentrichlorid an andere Verbindungen, wie z. B. Antimonpentachlorid oder Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von Chlor dasselbe mit in Reaktion zu treten vermag, wobei 2 Atome Chlor pro Molekel Arsentrichlorid gebunden werden. Dadurch geht Arsen in den fünfwertigen Zustand über, der durch die Verbindungsbildung stabilisiert wird. Es entstehen Derivate des unbekannten Arsenpentachlorids.

Chlorfreies Arsentrichlorid löst Antimonpentachlorid leicht vollständig auf. Wird hingegen Antimonpentachlorid mit einem geringen Überschuß einer Mischung von Arsentrichlorid und Chlor versetzt, so fällt augenblicklich ein weißer breiiger Körper aus, der die Zusammensetzung $AsSbCl_{10}$ ($AsCl_5 \cdot SbCl_5$) hat und keine durch Bromat oxydierbare Wertigkeit beinhaltet. Durch Entfernen des überschüssigen Arsentrichlorids und Chlors im Vakuum kann die Verbindung isoliert werden. Die Ausbeute ist jedoch gering. Dies hat zweierlei Ursachen: Erstens verläuft die Umsetzung nicht vollständig und zweitens sind sowohl Reaktionsprodukt als auch seine freien Bestandteile im Vakuum flüchtig, ersteres nur sehr geringfügig, letztere hingegen erheblich. Erwärmt man alle vorher in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangenen flüchtigen Bestandteile auf Zimmertemperatur, so beobachtet man abermals die Bildung des festen Körpers. Man pumpt abermals die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und erhält so den weißen, mitunter blaß gelbstichigen Körper derselben Zusammensetzung. Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operation gelingt es schließlich, den Großteil der Ausgangsprodukte in die feste Doppelverbindung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ überzuführen, sofern man dafür Sorge trägt, daß das bei jeder Destillation rasch übergehende Chlor nicht entweichen kann (Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft). Daß in der entstandenen Verbindung tatsächlich Arsen im fünfwertigen Zustand vorliegt, beweist nicht nur die gravimetrische Analyse der Verbindung, sondern auch der Versuch der Titration mit Kaliumbromat, bei der höchstens Spuren dreiwertigen Arsens vorgefunden werden konnten, vorausgesetzt, daß die Verbindung in Lauge gelöst wurde (siehe S. 478). Die Verbindung ist hygroskopisch und wird durch Wasser und wasser-

haltige organische Lösungsmittel zersetzt. In einigen wasserfreien organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, ist sie hingegen unlöslich.

Phosphorpentachlorid ist in einer Lösung von Chlor in Arsentrichlorid bei Raumtemperatur mäßig, bei gelindem Erwärmen aber reichlich löslich. Nach dem Abdunsten des Überschusses an Arsentrichlorid und Chlor im Vakuum bei Zimmertemperatur bleibt eine weiße Masse der Zusammensetzung $PCl_5 \cdot AsCl_5$ zurück. Die Verbindung ist bei längerem Verweilen im Hochvakuum bei Raumtemperatur merkbar flüchtig und zerfällt noch viel leichter, als die schon wenig beständige Verbindung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$. Erstere Verbindung dürfte schon *Cronander*[6] in Händen gehabt haben, der seine vorwiegend qualitativen Beobachtungen mit folgenden Worten wiedergibt: „Die Versuche ließen es außer Zweifel, daß Arsentrichlorid, was sonst nicht geschieht, bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid Chlor aufnimmt und in ein Superchlorid übergeht." Allerdings werden weder experimentelle Einzelheiten noch Analysenergebnisse angeführt. Wie orientierende Versuche ergaben, sind die Tetrachloride des Zinns und Titans zur Bildung analoger Verbindungen nicht befähigt.

Beide nun untersuchten Verbindungen sind weder thermisch noch in wäßriger Lösung beständig. Sie werden durch Wasser unter leichtem Aufbrausen und geringer Wärmeentwicklung zersetzt, wobei teilweiser Abbau des Arsens in den dreiwerigen Zustand erfolgt. Dieser wird bedeutend, wenn man die Verbindung mit Säuren zersetzt (siehe S. 478). Auch an der Luft tritt rascher Zerfall ein. Es wird noch zu untersuchen sein, ob dabei Chlor in elementarer Form abgegeben wird oder aber durch die Feuchtigkeit ein hydrolytischer Zerfall unter Bildung von Chlorwasserstoff eintritt. Bringt man die Verbindung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ unter guter Kühlung in verdünnte Natronlauge ein, so läßt sich zeigen, daß fast das gesamte Arsen im fünfwertigen Zustand vorhanden ist. Es erfolgte also beim Lösen Umsetzung unter Bildung von Alkaliarsenat. Beim Erwärmen im Vakuum auf 70° erfolgt weitgehender Zerfall ohne vorherigem Schmelzen.

Die Versuche, Alkalichloride auf ähnlichem Wege mit einer Lösung von Chlor in Arsentrichlorid zur Reaktion zu bringen, zeigten, daß unter diesen Bedingungen *keine Hexachloroarsenate* entstehen. Die Reaktionsprodukte enthalten wohl Arsen, dieses aber nur im dreiwertigen Zustand. Es darf daher angenommen werden, daß die maximale Koordinationszahl des Arsens gegenüber Chlor niemals 6 erreicht.

Die Unbeständigkeit von Verbindungen des Arsenpentachlorids ist nicht überraschend. Wenn nämlich eine solche Verbindung einen noch so geringen Dissoziationsdruck hat, so bedeutet dies eine gewisse Dis-

[6] *A. W. Cronander*, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1466 (1873).

soziation in ihre Komponenten, deren eine Arsenpentachlorid ist. Da dieses aber augenblicklich unter Chlorentwicklung zum Trichlorid abgebaut wird, so bedeutet das stete Sich-Neueinstellen des Dissoziationsgleichgewichtes einen relativ raschen Zerfall. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es trotzdem eine beständigere Verbindung des Arsenpentachlorids gibt, und zwar eine solche, die überhaupt nicht in ihre Komponenten dissoziiert, ähnlich der Beständigkeit von Hexafluoromanganiten[7], die sich vom nicht isolierbaren Mangantetrafluorid ableiten, das in freiem Zustand augenblicklich unter Abgabe von Fluor zerfällt[8].

Trotz ihrer Unbeständigkeit wird man auch die genannten Verbindungen des Arsenpentachlorids als Komplexverbindungen auffassen. Sie bilden eine weitere schöne Bestätigung der *Biltz*-Regel[9], nach der im allgemeinen höhere Wertigkeitsstufen durch Komplexsalzbildung stabilisiert werden. Neben den oben erwähnten Hexafluoromanganiten stellt auch das Verhalten der Verbindungen des fünfwertigen Wismuts eine Bestätigung der *Biltz*-Regel dar. Wismutpentafluorid, eine äußerst unbeständige Verbindung[10], wird in Hexafluorowismutaten stabilisiert[11]. Auch Wismutpentoxyd ist in reinem Zustand mit 100% fünfwertigem Wismut nicht bekannt, doch gelingt es, ein Natriumwismutat mit 100% fünfwertigem Wismut auf trockenem Wege darzustellen[12].

Über die Konstitution der Verbindungen lassen sich vorläufig nur Vermutungen anstellen. Ihre, wenn auch unbedeutende Flüchtigkeit steht in einem gewissen Gegensatz zu ihrer Unlöslichkeit in typisch kovalenten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff. Letztere Eigenschaft würde auf einen merkbaren Anteil an Ionenbindungen schließen lassen. Konduktometrische Titrationen in geschmolzenem Jodmonochlorid weisen darauf hin, daß die ähnliche, aber wesentlich beständigere Verbindung $PCl_5 \cdot SbCl_5$ in Lösung von Jodmonochlorid teilweise dissoziiert vorliegt[13], und zwar in Form von $[PCl_4]^+$- und $[SbCl_6]^-$-Ionen. Auch Phosphorpentachlorid, mit dem die genannten Verbindungen die Flüchtigkeit gemeinsam haben, ist im festen Zustand aus tetraedrischen $[PCl_4]^+$- und oktoedrischen $[PCl_6]^-$-Einheiten aufgebaut[14]. Aus Analogiegründen mit diesen beiden Ver-

---

[7] *R. F. Weinland* und *O. Lauenstein*, Z. anorg. allg. Chem. **20**, 40 (1899). — *E. Huß* und *W. Klemm*, ebenda **262**, 25 (1950).

[8] *V. Gutmann* und *H. J. Emeléus*, Mh. Chem. **81**, 1157 (1950).

[9] *W. Biltz*, Z. anorg. allg. Chem. **214**, 225 (1933); Angew. Chem. **46**, 224 (1933).

[10] *H. v. Wartenberg*, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 337 (1940).

[11] *V. Gutmann* und *H. J. Emeléus*, J. chem. Soc. London **1950**, 1047.

[12] *E. Zintl* und *K. Scheiner*, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 32 (1940).

[13] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 (1951).

[14] *D. Clark*, *H. M. Powell* und *A. F. Wells*, J. chem. Soc. London **1942**, 642.

bindungen könnte man der Verbindung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ die Formel $[AsCl_4]^+ \cdot [SbCl_6]^-$ zuschreiben. Eine Formulierung, wie $[SbCl_4][AsCl_6]$ erscheint so gut wie ausgeschlossen, da die maximale Koordinationszahl des Arsens gegenüber Chlor wohl kaum 6 betragen dürfte. Tatsächlich waren Versuche zur Darstellung von Verbindungen vom Typ $MeAsCl_6$ erfolglos, während Salze der Hexachloroantimonsäure beständige Verbindungen sind. Es wird von Interesse sein, eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen anzuschließen.

Experimenteller Teil.

Das „Arsentrichlorid-Chlor"-Gemisch wurde durch direkte Chlorierung des Metalls im Chlorstrom erhalten. In einer gut gekühlten Vorlage (— 20°) sammelte sich eine gelbe Flüssigkeit, die reichliche Mengen freies Chlor enthielt. Beim Einbringen derselben in ein mit Eis gekühltes Gefäß entwich freies Chlor. Die so bei 0° mit Chlor gesättigte Lösung von Arsentrichlorid wurde für die weiteren Versuche verwendet. Phosphorpentachlorid und Antimonpentachlorid waren analysenreine Präparate.

Darstellung der Verbindung $PCl_5 \cdot AsCl_5$. Eine gewogene Menge PCl_5 (etwa 0,5 bis 0,9 g) wurde in ein mit langem Hals und Schliff versehenes Kölbchen (Inhalt zirka 60 ccm) unter Ausschluß von Feuchtigkeit eingebracht und rasch mit einem Überschuß an $AsCl_3$, das mit Chlor gesättigt war, versetzt. Versucht man die Reaktion im Vak. auszuführen, indem man das Gemisch „Arsentrichlorid-Chlor" auf gekühltes PCl_5 aufdestilliert, so entweicht beim Schmelzen des Reaktionsgemisches reichlich Chlor, bevor die Reaktion einsetzen konnte, so daß stets ein Gemisch der Verbindungen $AsCl_5 \cdot PCl_5$ und $AsCl_3 \cdot PCl_5$ entsteht. Es wurde daher die Reaktion unter Atmosphärendruck im trockenen Stickstoffstrom ausgeführt, dann das Reaktionsgefäß über einen Trockenturm mit der Atmosphäre verbunden und sein Inhalt, der bei Zimmertemp. meist noch ungelöstes PCl_5 enthielt, erwärmt. Bei etwa 60° ging etwa 1 g PCl_5 leicht in zirka 10 ccm gelbem $AsCl_3$ in Lösung. Die noch goldgelbe, freies Chlor enthaltende Lösung wurde dann vorsichtig bis zum eben beginnenden Sieden erwärmt, rasch abgekühlt und an die Vakuumpumpe über eine in flüssiger Luft gekühlte Vorlage angeschlossen. Beim Abkühlen unterhalb Zimmertemp. wuchsen weiße Kristallnadeln aus der Lösung aus. Die flüchtigen Bestandteile wurden nun im Vak. der Ölpumpe ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) bei Zimmertemp. entfernt und in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Der Rückstand wurde solange im Vak. belassen, bis er annähernd konstantes Gewicht erreicht hatte. Aber selbst nach 5 Stdn. fand eine merkliche, wenn auch sehr langsame Gewichtsverminderung statt. Das entstandene $PCl_5 \cdot AsCl_5$ ist nämlich unter diesen Bedingungen fast nicht flüchtig, doch erfolgt ihrem Dissoziationsdruck entsprechend langsame Zersetzung in die flüchtigen Komponenten.

Der nach 5 Stdn. erhaltene Rückstand wurde in verd. Natronlauge gelöst und wie folgt analysiert: Ein bestimmter Anteil der Lösung wurde zur Chlorbestimmung als Silberchlorid nach Zusatz von genügend Salpetersäure, um Silberarsenat und Silberphosphat in Lösung zu halten, verwendet. In einem anderen Teil der Lösung wurde nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen konz. Salzsäure unter guter Kühlung Arsen als Pentasulfid ausgefällt und als solches bestimmt. Das Filtrat wurde zur Trockene

eingedampft und zur Phosphorbestimmung als Magnesiumpyrophosphat verwendet.

Ber. für $PCl_5 \cdot AsCl_5$: As 16,2, Cl 77,1, P 6,7.

Gef.: As 16,5, 16,9, Cl 76,2, 76,4, P 6,4, 6,5.

Darstellung der Verbindung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$. Beim Hinzufügen von mit Chlor gesättigtem $AsCl_3$ zu etwa 1 g $SbCl_5$ fällt sofort eine weiße breiige Masse aus, die beim Erwärmen im Überschuß des Reaktanten löslich ist und beim Erkalten wieder teilweise ausfällt. Um möglichst reines $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ zu erhalten, verwendet man einen nur geringen Überschuß an chlorreichem $AsCl_3$ und unterläßt das Erwärmen, um die ansonsten teilweise erfolgende thermische Spaltung zu verhindern. Man verbindet das Reaktionsgefäß sofort nach dem Vermischen der Bestandteile, was am besten im trockenen Stickstoffstrom erfolgt, über eine in flüssiger Luft gekühlte Vorlage mit der Ölpumpe. Beim andauernden Evakuieren findet auch nach dem Entfernen der bei Raumtemp. im Vak. flüchtigen Bestandteile eine stetige, sehr langsame Gewichtsverminderung statt. Nach etwa 4 bis 5 Stdn. bleibt etwa ein Zehntel der erwarteten Menge festen Rückstandes zurück. Die entstandene Verbindung zersetzt sich teils im Vak., teils ist sie aber auch unzersetzt unter diesen Bedingungen flüchtig. Die übergegangenen Bestandteile erwärmt man auf Zimmertemp. und wiederholt denselben Prozeß, wobei abermals die feste weiße Masse der Zusammensetzung $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ zurückbleibt. Durch wiederholte Vakuumdestillationen gelingt es schließlich, den Großteil der ursprünglich verwendeten Chloride in die weiße, bei Zimmertemp. feste Doppelverbindung überzuführen. Wie schon erwähnt, zeigt diese Verbindung im Vak. eine gewisse Flüchtigkeit und sublimiert beim fortgesetzten Abpumpen langsam, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden, in die gekühlte Vorlage.

Zur gravimetrischen Analyse wurde die Substanz in wäßr. Natriumhydroxyd gelöst und, um sicher alles Arsen im fünfwertigen Zustand zu haben, mit Wasserstoffperoxyd erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung mit etwa dem 3fachen Volumen konz. Salzsäure versetzt und Arsen als Pentasulfid mit H_2S gefällt, während man im Filtrat nach dem Verdünnen mit viel Wasser und abermaligem Einleiten von H_2S Sb_2S_5 ausfällte, das nach dem Erhitzen im Stickstoffstrom bei 300° in schwarzes Trisulfid übergeführt und als solches ausgewogen wurde. Die Chlorbestimmung erfolgte in einem gesonderten Anteil der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Silberchlorid.

Ber. für $AsCl_5 \cdot SbCl_5$: As 13,6, Sb 22,1, Cl 64,1,

Gef.: As 13,6, 13,5, Sb 22,1, 22,4, Cl 63,8, 63,6.

Löst man die Verbindung in Säuren, so erfolgt teilweise ein Abbau fünfwertigen Arsens zur dreiwertigen Stufe. Daher muß man zur Wertigkeitsbestimmung des Arsens in verd. Natronlauge lösen und dann erst unter guter Kühlung mit Salzsäure ansäuern. Es lassen sich dann sowohl jodometrisch als auch bromatometrisch nur Spuren eines dreiwertigen Salzes nachweisen. Es liegt also Arsen tatsächlich im fünfwertigen Zustand vor. In gechlorten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, ist die Verbindung unlöslich, doch reagiert sie mit Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzol. Es entsteht dabei eine hellgelbe Lösung. Inwiefern dabei ein Angriff des dabei frei werdenden Chlors auf die organische Molekel erfolgte, steht noch nicht fest.

Versuche zur Darstellung eines Kaliumhexachloroarsenats. Etwa 0,3 g sorgfältig getrocknetes und fein gepulvertes KCl wurden mit etwa 25 ccm chlorreichem $AsCl_3$ versetzt. Auch beim Erhitzen am Rückflußkühler (unter Ausschluß von Feuchtigkeit) war es nicht möglich, eine klare Lösung zu erhalten. Dabei entwich reichlich Chlor. Ein Teil des KCl blieb ähnlich seinem Verhalten in reinem $AsCl_3$[15] ungelöst. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. blieb ein festes weißes Pulver zurück, das Arsen enthielt. Letzteres ließ sich nicht nur gravimetrisch als Trisulfid oder nach Oxydation mit alkalischem Wasserstoffperoxyd als Pentasulfid, sondern auch jodometrisch und bromatometrisch bestimmen. Es enthielt die Substanz, also Arsen, nur in der dreiwertigen Form. Ein Eintritt des freien Chlors in die Molekel erfolgte unter diesen Bedingungen nicht. Die im Gemisch mit unverbrauchtem KCl (dem ungelösten Anteil) entstandene Verbindung dürfte mit der aus KCl und $AsCl_3$ entstehenden identisch sein, über die in Kürze an anderer Stelle berichtet werden wird[15].

Aber auch der Versuch der Darstellung eines Tetramethylammoniumhexachloroarsenates durch Umsetzung von Tetramethylammoniumchlorid mit dem Arsentrichlorid-Chlor-Gemisch im Bombenrohr bei Temperaturen bis zu 250° führte nicht zum Ziel.

Zusammenfassung.

Durch Reaktion von an Chlor gesättigtem Arsentrichlorid mit Antimonpentachlorid bzw. Phosphorpentachlorid entstehen die Verbindungen $AsCl_5 \cdot SbCl_5$ bzw. $AsCl_5 \cdot PCl_5$. Die bei Zimmertemperatur festen Verbindungen stellen Abkömmlinge des in freier Form unbekannten Arsenpentachlorids dar. Ihre Herstellung und einige ihrer Eigenschaften werden beschrieben und ihre Formulierung diskutiert.

Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. *A. Klemenc*, danke ich aufrichtig für das fördernde Interesse und die Unterstützung der Arbeit.

[15] *V. Gutmann*, unveröffentlicht.

Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen.

IV. Mitteilung: Die Ultraviolettabsorption des 1,2,4,5-Dibenzpyrens und seiner Derivate.

Von

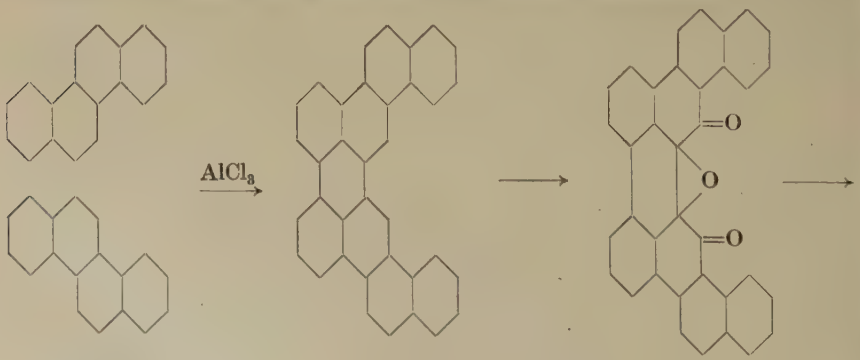
W. Berndt und **E. Schauenstein.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

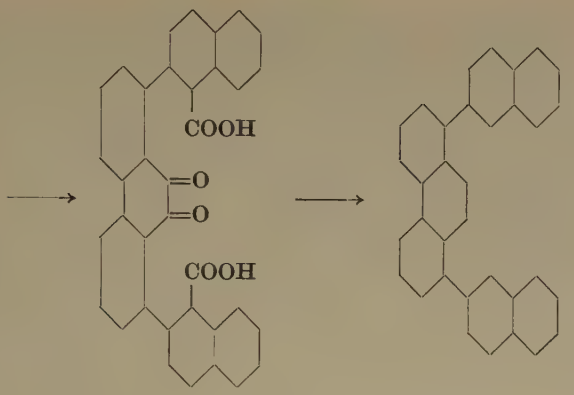
Mit 8 Abbildungen.

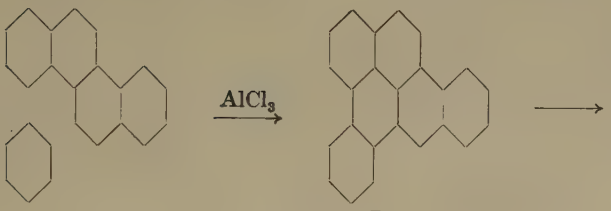
(Eingelangt am 19. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Nach *B. Schiedt*[1] entsteht beim Einwirken von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Chrysen in Benzol ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{36}H_{20}$, dem bisher die Struktur eines Dinaphthoperylens zugeschrieben wurde. Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig führt zu einem Chinon und einer Dikarbonsäure. Letztere ergibt durch Alkalischmelze eine Phenanthrendikarbonsäure und eine Phenanthrenmonokarbonsäure-(1). An der Abbausäure durchgeführte Untersuchungen veranlaßten *A. Zinke*, *F. Bossert* und *E. Ziegler*[2] zu folgender Formulierung.

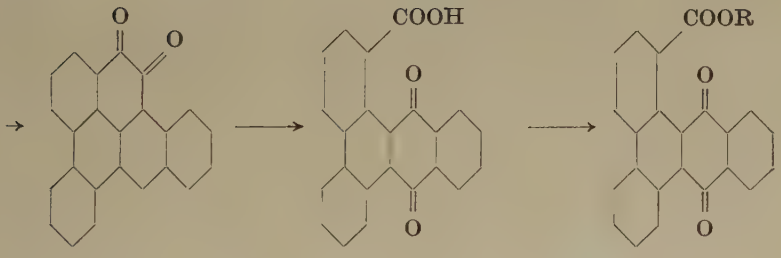


[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938).
[2] Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

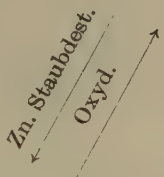


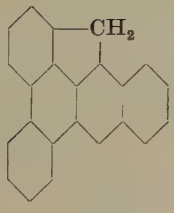


I

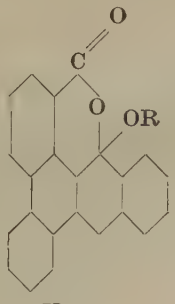


II III V b





IV



V a

Bei Weiterführung der Versuche zeigte sich jedoch, daß der aus der Abbausäure durch Zinkstaubdestillation gewonnene Kohlenwasserstoff IV wieder durch Oxydation in die Säure III rückführbar ist. Bei der Zinkstaubdestillation kann also keine Dekarboxylierung stattgefunden haben. Im Verein mit Molekulargewichtsbestimmungen führte dies zu einer neuen Formulierung des bei der Reaktion zwischen Chrysen und Benzol entstehenden Produktes[3]. (Formeln siehe S. 481.)

Die eben angeführten Substanzen wurden von uns auf ihre Lichtabsorption im Ultraviolett untersucht. Da bekanntlich Stoffe ähnlicher Konstitution ähnliche selektive Absorptionseigenschaften zeigen, gibt uns die UV.-Untersuchung die Möglichkeit, an Hand von Analogieschlüssen an der Konstitutionsaufklärung mitzuwirken, so etwa in Zweifelsfällen zwischen mehreren chemisch miteinander vereinbaren Formulierungen die Entscheidung zu treffen.

Besonders bei den hochkondensierten aromatischen Systemen fällt die Zuordnung zu einer bestimmten Körperklasse an Hand der Lichtabsorption relativ leicht, da sich solche Systeme diesbezüglich ziemlich typisch verhalten. Beim Übergang vom Benzol zu kondensierten Systemen zeigt sich eine sehr eindeutige Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der Absorptionseigenschaften. Bei der Anellierung erfährt die Absorption eine Rotverschiebung, wobei gleichzeitig die Höhe der Banden ansteigt[4]. Lineare Anellierung wurde von *E. Clar*[5] näher untersucht und gehorcht einer besonders einfachen Funktion. Bei höher Kondensierten sind die Verhältnisse nicht mehr so übersichtlich. Für die Lichtabsorption ist es nicht nur von Bedeutung, daß ein weiterer Ring eingebaut wird, es spielt auch eine Rolle, wo sein Einbau erfolgt. So unterscheiden sich z. B. die verschiedenen Dibenzpyrene[5] in ihren Absorptionseigenschaften beträchtlich. Bei allen findet sich aber der Typ des Grundkohlenwasserstoffs wieder.

Durch Einbau chromophorer Gruppen kann die Elektronenkonfiguration des Systems, und damit auch seine Absorption grundlegend verändert werden. So wirkt sich z. B. die Oxydation zum Chinon aus. Die chinoide Struktur äußert sich im Auftreten der typischen Chinonbande um 2500 ν'. Um über ein solches System Aufklärung zu erlangen, müssen wir zum Vergleich ähnliche hochkondensierte chinoide Systeme wählen.

Von solchen Gesichtspunkten ausgehend, wurden die eingangs erwähnten Substanzen von uns untersucht. Wir kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

I. Der Kohlenwasserstoff.

Die Absorption des Ausgangskohlenwasserstoffs zeigt den Pyrentypus und hat große Ähnlichkeit mit dem 3,4-Benzpyren[6]. Gleich gute Übereinstimmung ergibt der Vergleich mit dem 1,12-Benzperylen[7].

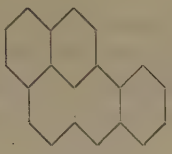
---

[3] *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950); *W. Zimmer*, Dissertation Graz (1950).

[4] *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, S. 126. 1943.

[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1677, 1679 (1936).

Kohlenwasserstoff I



3,4-Benzpyren

1,12-Benzperylen

Betrachten wir die Formelbilder, so wird uns diese Übereinstimmung verständlich. Sowohl das 3,4-Benzpyren als auch das 1,12-Benzperylen weisen einen dem *Zinke*schen Kohlenwasserstoffe ähnlichen Grundaufbau auf. Mit zunehmendem Kondensationsgrade kann man bei den Pyrenen eine Rotverschiebung beobachten. Auch in dieser Hinsicht paßt sich der Ausgangskohlenwasserstoff sehr gut in die Reihe der Pyrene ein[8] (Abb. 1). Seine große Ähnlichkeit zum 3,4-Benzpyren spricht für eine Formulierung als 3,4,6,7-(= 1,2,4,5) Dibenzpyren. Da die von uns untersuchte Substanz höchsten Reinheitsgrad aufwies, die meisten anderen Dibenzpyrene ihre langwellige Bande aber gegen Rot verschoben haben, müssen wir annehmen, daß der in 6,7-Stellung angefügte weitere Benzolring den Gesamtelektronenaufbau nur unwesentlich verändert, zumal der Dibenzpyrencharakter auch chemisch bestätigt wurde. Wieso die Anellierung in 6,7-Stellung auf die

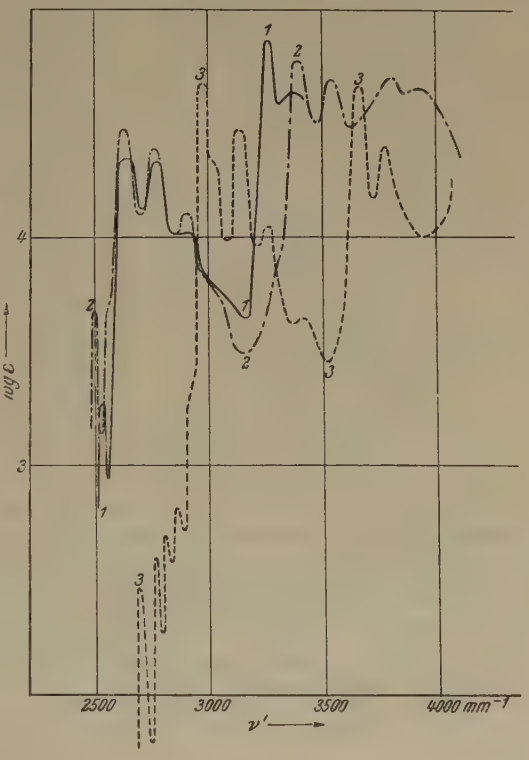


Abb. 1.
1: Kohlenwasserstoff I, 2: 3,4-Benzpyren, 3: Pyren.

[6] *W. V. Mayneord* und *E. M. F. Roe*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **152**, 323 (1935).

[7] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 848 (1932).

[8] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1677 (1936).

Elektronenkonfiguration ohne Einfluß blieb, können wir theoretisch nicht begründen. Kleinere Änderungen, wie die Einführung einer Methylgruppe, ändern die Absorption des Systems erwartungsgemäß nur geringfügig (Abb. 2). Der Kohlenwasserstoff ist offenbar identisch mit einer schon vor längerer Zeit von *Clar* auf anderem Wege gefundenen Verbindung, die der Synthese nach ein 1,2,4,5-Dibenzpyren sein muß. *Zinke*[9] hat auf diese Identität bereits hingewiesen, sie geht auch daraus hervor,

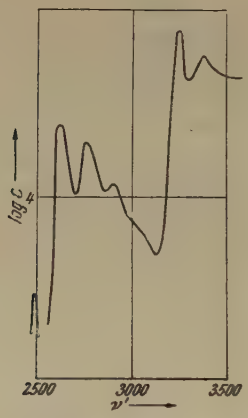


Abb. 2. Methylderivat des Kohlenwasserstoffes I.

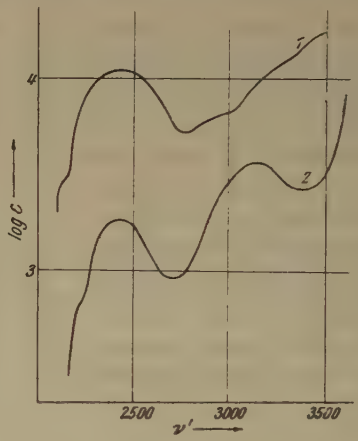


Abb. 3.
1: Chinon II, 2: o-Phenanthrenchinon.

daß das von *Clar* aufgenommene Spektrum im wesentlichen unserem entspricht. Die auftretenden Divergenzen, die sich in einer Auffüllung des Minimums bei 3000 — 3200 ν' beim *Clar*schen Kohlenwasserstoff, sowie in geringen Verschiebungen der Absorptionshöhe zeigen, sind jedenfalls auf verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen zurückzuführen. Darauf, sowie auf Unterschiede im Schmelzpunkt hat *Zinke*[9] schon aufmerksam gemacht.

II. Das Chinon.

Bei dem durch Oxydation des Ausgangskohlenwasserstoffs mit Natriumbichromat in Eisessig erhaltenem Chinon wäre nach der vorgeschlagenen Formulierung die Hauptbande eines o-Phenanthrenchinons zu erwarten. Die Messung ergibt nun tatsächlich ein entsprechendes Bild (Abb. 3). Die charakteristischen chinoiden Hauptbanden der beiden Stoffe decken sich hinsichtlich ihrer Wellenzahl quantitativ. Die Extinktionshöhe des von *Zinke* und *Zimmer* dargestellten Chinons liegt bedeutend höher, entsprechend einer größeren Übergangswahrscheinlichkeit in dem bedeutend größeren Molekül.

[9] Mh. Chem. im Druck.

III. Die Säure.

Die Säure kann in zwei tautomeren Formen vorliegen, was daraus hervorgeht, daß sich zwei chemisch verschiedenartige Ester darstellen lassen. Diese beiden Ester unterscheiden sich voneinander auch hinsichtlich ihrer Lichtabsorption. Beide zeigen spektral noch deutlich chinoiden Charakter. Die Absorption des über das Silbersalz hergestellten Esters Vb ist weiter gegen Rot verschoben (Abb. 4). Dieses deutlichere Hervortreten des chinoiden Charakters kommt auch in seinen chemischen Eigenschaften zum Ausdruck. Der Ester Va deckt sich in seinem Absorptionsvermögen quantitativ mit der Säure, was mit der auf Seite 481 wiedergegebenen Formulierung in guter Übereinstimmung steht. Nimmt man an, daß zwischen dem Wasserstoff der Carboxylgruppe und der chinoiden Carbonylgruppe eine Wasserstoffbindung besteht, so ist es verständlich, daß sowohl Ester der freien Säure als auch der Lactonform entstehen können.

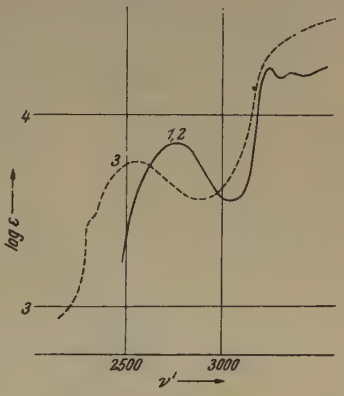
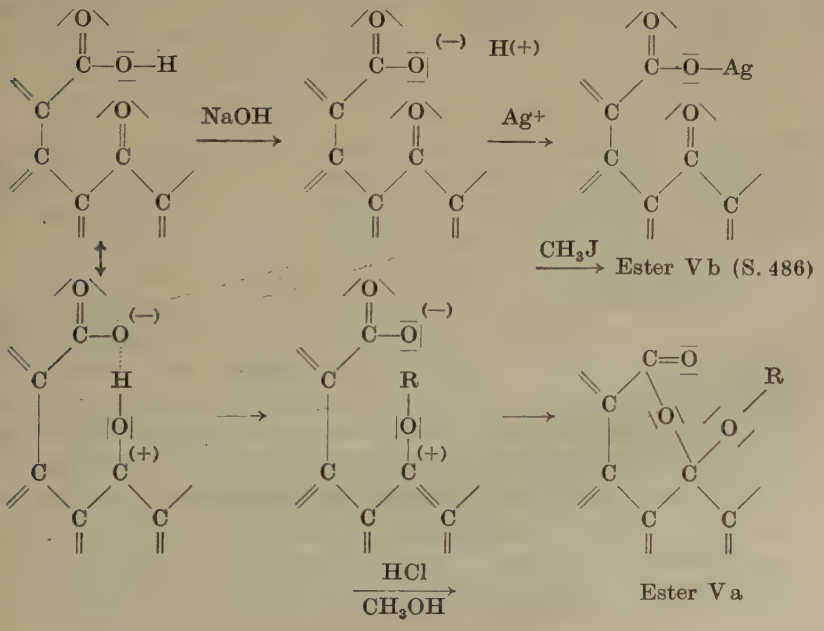


Abb. 4.
1: Säure III, 2: Lactonester Va,
3: Ester Vb (über das Silbersalz hergestellt).

Säure III



In diesem Zusammenhange ist der Hinweis *M. Pestemers*[10] interessant, wonach bei koplanaren aromatischen Ringsystemen Wasserstoffbrücken zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppen an Hand

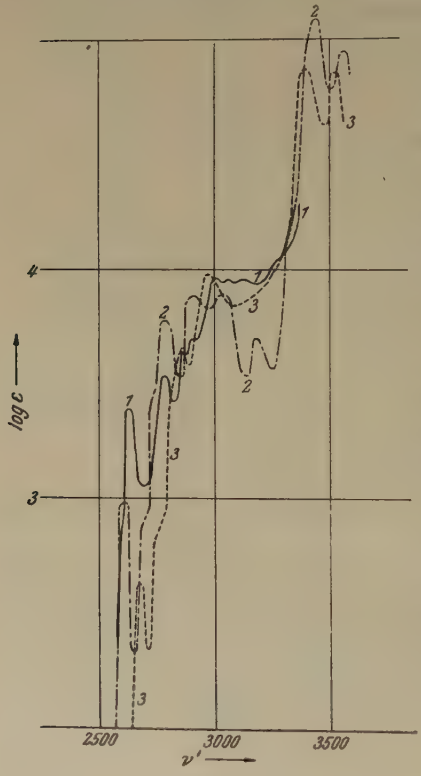
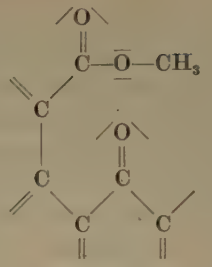
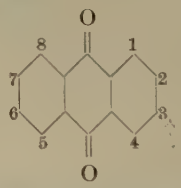


Abb. 5.
1: Kohlenwasserstoff IV, 2: Tetraphen, 3: Dibenzanthracen.



Ester V b

einer Schwingungsfeinstruktur im UV. nachgewiesen werden können. Diese Feinstruktur tritt nämlich stets dann auf, wenn Gruppen, deren Schwingungen mit dem Elektronenübergang gekoppelt sind, in ihrer Position im Molekül fixiert werden. Dieser Effekt konnte von *Morton* und *Earlam* sehr deutlich bei Derivaten des Anthrachinons beobachtet werden, wobei sich erwartungsgemäß zeigte, daß Mono- und Dioxyderivate mit Hydroxylgruppen in der 1,4,5,8-Stellung diese Schwingungsfeinstruktur zeigten, nicht aber die Oxyderivate in der 2,3,6,7-Stellung.



Bei der Säure und ihrem Lactonester finden wir im Gebiete von 3200 bis 3500 ν' bereits sicher erkennbare Andeutungen einer Feinstruktur (Abb. 4, Kurven 1 u. 2). Es scheint demnach tatsächlich durch Ausbildung der Wasserstoffbrücke auch hier eine Fixierung der Hydroxylgruppen stattgefunden zu haben. Da jedoch, wie das *Stuart*-Modell deutlich erkennen läßt, aus sterischen Gründen ein vollständig ebener Bau des Moleküls nicht möglich ist, wird die auftretende Schwingungsfeinstruktur stark gedämpft.

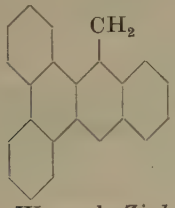
[10] *M. Pestemer*, Vortragsbericht, Trans. Faraday Soc. 1950 (im Druck).

IV. Der Abbaukohlenwasserstoff.

Zinkstaubdestillation der Säure III führt zu einem Kohlenwasserstoff IV, der nach *Zinke* und *Zimmer* dem Typus eines Tetraphens[11] oder Dibenzanthrazens[12] nahekommen müßte. Diese Annahme läßt sich auf Grund des Absorptionsspektrums sehr überzeugend stützen. Wie die Absorptionskurven (Abb. 5) zeigen, kommen alle spektralen Charakteristika der genannten beiden Körperklassen sowohl hinsichtlich Wellenzahl als auch Absorptionshöhe im Spektrum dieses Kohlenwasserstoffs deutlich zum Ausdruck.

Tetraphen

Dibenzanthrazen



K. W. nach *Zinke* IV

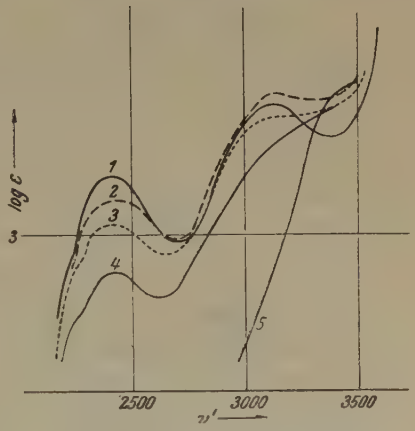


Abb. 6. Umwandlung des o-Phenanthrenchinon. 1: o-Phenanthrenchinon, 2: Nach 7 Stdn. 3: Nach 25 Stdn., 4: Nach 73 Stdn. 5: Nach 264 Stdn. = Endprodukt.

Bei der Untersuchung des als Vergleichssubstanz benötigten o-Phenanthrenchinons konnten wir feststellen, daß dieser Stoff, in Benzol gelöst, eine Umwandlung erfährt[13]. Nach mehrtägigem Stehen war die ursprünglich intensiv gelbe Lösung entfärbt und zeigte nun bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht deutliche Fluoreszenz. Spektral äußerte sich dieser Vorgang in einem Absinken der Chinonbande bei 2400 ν' und einer Auffüllung des Minimums bei 3380 ν' (Abb. 6). Das Umsetzungsprodukt hat ganz offensichtlich den chinoiden Charakter verloren. Es zeigt einen ansteigenden Ast zwischen 3000 und 3500 ν', der in seinem oberen Teil bereits zu einem Maximum ansetzt. Über 3500 ν' konnte wegen der starken Eigenabsorption des Lösungsmittels (Benzol) nicht gemessen werden. Wie Abb. 7 zeigt, besteht eine Divergenz zwischen dem sich aus den Extinktionsmaxima ergebenden Prozentgehalt an Phenanthrenchinon und den für die einzelnen Stadien experimentell erhaltenen

[11] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 507 (1932).
[12] *E. Clar* und *L. Lombardi*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1415 (1932).
[13] *W. Berndt*, Dissertation, Universität Graz (1951).

Kurven. Die gemessene Absorption von 2600 ν' gegen kürzere Wellen liegt bedeutend höher als die additive Zusammensetzung der Kurven auf Grund der jeweiligen Prozente an Chinon und Umwandlungsprodukt erwarten ließe. Wir müssen daraus schließen, daß die Umwandlung des o-Phenanthrenchinons nicht direkt zum endgültigen Umsetzungsprodukt führt, sondern über einen gleichfalls absorbierenden Zwischenkörper verläuft. Es erschien von Interesse, aus der Absorption dieses Zwischenkörpers Rückschlüsse auf seine Konstitution zu ziehen. Aus diesem Grunde wurden die Differenzkurven gebildet, wie sie Abb. 8 für einige Umwandlungsstadien zeigt[14]. Da das Endprodukt unter 2900 ν' praktisch keine Absorption aufweist, beruht die Divergenz zwischen 2500 und 2900 ν' auf einer Absorption des Zwischenkörpers, der somit im Gegensatz zum Endprodukt noch chinoide Resonanzstruktur aufweisen dürfte. Untersuchungen der Zeitabhängigkeit zeigen, daß der Zwischenkörper verhältnismäßig stabil ist und nach mehreren Tagen noch in erheblichen Anteilen (etwa 20%) auftritt. Die Absorption des Endproduktes weist auf einen normalen Benzolchromophor hin. Nach Literaturangaben[15] haben wir als Umwandlungsprodukt Diphensäure zu erwarten, was mit der Absorption unseres Endproduktes ohne weiteres vereinbar ist.

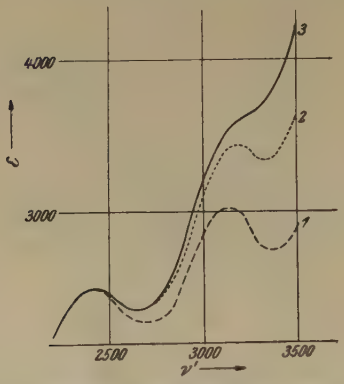


Abb. 7. Aufteilung der nach 31stündiger Umsetzung gemessenen Gesamtabsorption in ihre Komponenten.
1: Absorption des Chinonanteils, 2: Chinonanteil + Zwischenkörper, 3: Chinonanteil + Zwischenkörper + Endprodukt, also die gemessene Gesamtabsorption.

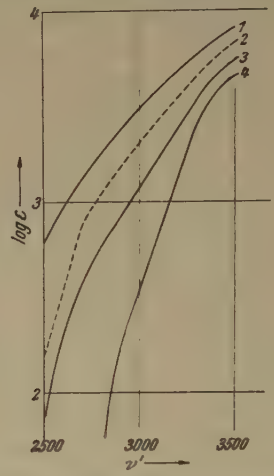


Abb. 8. Umwandlung des Zwischenkörpers in das Endprodukt.
1: 7 Stdn., 2: 25 Stdn., 3: 73 Stdn., 4: 264 Stdn. nach Auflösen der o-Phenanthrenchinons in Benzol.

[14] Die Differenzkurven wurden so ermittelt, daß die Gesamtabsorption in eine Absorption des chinoiden Anteils, des Zwischenkörpers und des Endproduktes zerlegt wurde. In den Kurven der Abb. 8 ist die laufende Nachlieferung des Zwischenkörpers aus dem chinoiden Anteil bereits berücksichtigt.

[15] *A. Benrath* und *A. v. Meyer*, J. prakt. Chem. (2) **89**, 258 (1914); Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2707 (1912).

Über Papierionophorese bei Spannungsgefällen von 50 Volt/cm.

Von
H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

In dem Bestreben, mit möglichst kleinen Substanzmengen arbeiten zu können, wurden in den letzten Jahren mehrere Verfahren geschaffen, die eine Iono- bzw. Elektrophorese mit geringem Materialeinsatz gestatten[1]. Mit besonders wenig Material kommt man bei der Ionophorese auf Filtrierpapier aus, die von *Wieland*[2], *Biserte*[3], *Cremer* und *Tiselius*[4], *Durrum*[5], *Turba* und *Enenkel*[6] beschrieben wurde. Diese Autoren führten als Beispiele Trennungen von synthetischen Aminosäuregemischen und von Eiweißstoffen an.

Substanzknappheit stellte mich vor die gleiche Aufgabe. In einem Fall handelte es sich um die Zerlegung eines Eiweißhydrolysates[7], in einem zweiten um die Reinheitsprüfung eines Polypeptides[8]; ein dritter Fall erforderte die Prüfung verschiedener Trennverfahren bei der Isolierung eines Glykoproteides[7]. Im Beispiel drei handelte es sich um Serienversuche.

Die bisherigen Anordnungen gaben in den erwähnten Fällen nur wenig befriedigende Resultate. Die Substanzen waren entweder überhaupt nicht voneinander getrennt worden, oder in Folge der langen Versuchs-

---

[1] *H. Labhart* und *H. Staub*, Helv. chim. Acta **30**, 1954 (1947).
[2] *Th. Wieland*, Angew. Chem. **60**, 313 (1948); Naturwiss. **35**, 29 (1948).
[3] *G. Biserte*, Biochem. Biophys. Acta **4**, 417 (1950).
[4] *E. L. Durrum*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943 (1950).
[5] *D. Cremer* und *A. Tiselius*, Biochem. Z. **320**, 273 (1950).
[6] *F. Turba* und *H. J. Enenkel*, Naturwiss. **37**, 93 (1950).
[7] *H. Michl*, *K. Riedl* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **82**, 539 (1951).
[8] *L. Schmid*, *H. Michl* und *G. Zwettler*, Mh. Chem. **82**, 526 (1951).

zeiten war eine unerträgliche Verbreiterung der einzelnen Zonen eingetreten. Es war auch nicht möglich, eine Trennung durch Wanderung über große Strecken zu erzwingen. Dadurch sank nämlich die Flächenkonzentration unter die Nachweisgrenze. Außerdem waren bei den Serienversuchen die langen Versuchszeiten (10 bis 15 Stdn.) sehr hinderlich.

Das einzige Mittel, die lästigen Diffusionserscheinungen zu verringern und die Versuchszeiten abzukürzen, bestand darin, höhere Spannungsgefälle zu verwenden. Das war nun mit den gebräuchlichen Apparaturen und Puffern nicht möglich, da starke elektroosmotische Störungen das Bild verwischten.

Die im folgenden beschriebene Apparatur vermeidet nun diese Nachteile und bietet folgende Vorteile:

1. Die Anwendung von mittleren Spannungsgefällen bis zu 50 Volt/cm (darunter ist der Mittelwert zu verstehen, der sich aus der angelegten Spannung und der Länge des Filtrierpapierstreifens zwischen den Elektroden berechnet). Die Versuchsdauer konnte damit auf 20 bis 30 Min. abgekürzt werden.

2. Ihre Dimensionen sind leicht variierbar, weil sie aus einfachsten Laboratoriumsgeräten zusammengesetzt ist. Die zur Untersuchung gelangenden Mengen können beliebig gewählt werden; die Apparatur läßt sich auch für präparative Zwecke im mg-Maßstab verwenden[7].

3. Das Lösungsmittel, daß die Anwendung dieser hohen Spannungsgefälle erst gestattet, hat noch einen weiteren sehr hoch einzuschätzenden Vorteil: Es besteht aus einem Essigsäure-Pyridin-Gemisch in wäßriger Lösung und kann durch Erwärmen, Trocknen im Vakuum oder Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln leicht entfernt werden. Mühsam entsalzte Hydrolysate oder Peptidlösungen werden dadurch nicht wieder neuerlich mit Mineralsalzen verunreinigt. Die präparative Trennung gestaltet sich dadurch sehr einfach und schnell, Papierchromatogramme können unmittelbar anschließend durchgeführt werden.

4. Es gibt Substanzen, z. B. organische Säuren, deren Nachweis am Papier durch Puffersalze gestört wird. Diese Substanzen können bei Verwendung obigen Lösungsmittels ohne Schwierigkeiten erkannt werden. Die Leistungsfähigkeit der Anordnung sei an folgenden Beispielen dargelegt (ihre experimentelle Durchführung ist im Versuchsteil zu finden):

1. Diagramm eines Eiweißhydrolysates (Abb. 1a).

Die Streifen bedeuten von unten nach oben: Asparaginsäure, Markierung der Ausgangsstellung, Glutaminsäure, Monoaminomonocarbonsäuren, Histidin, Lysin, Arginin.

Man sieht, daß unter den gewählten Bedingungen (p_H 4, 20°) sowohl die Gruppen der Monoaminomonocarbonsäuren, Monoaminodicarbonsäuren und Hexonbasen, als auch die einzelnen Monoaminodicarbonsäuren

und Hexonbasen voneinander getrennt werden. Für die Trennung Lysin-Arginin ist es notwendig, das Hydrolysat gut zu entsalzen. Die Auftrennung der Monoaminodicarbonsäuren und Hexonbasen ist von Bedeutung, da es bei der Papierchromatographie schwierig und zeitraubend ist, eine solche zu erreichen. Beide Methoden ergänzen sich also in glücklicher Weise.

2. Diagramm eines Antigens aus Brucella abortus bang[8] (Abb. 1b).

Die Streifen sind von unten nach oben in folgender Art zu deuten: um die Ausgangslinie liegt die Hauptfraktion, ein Polypeptid-Polysaccharid-

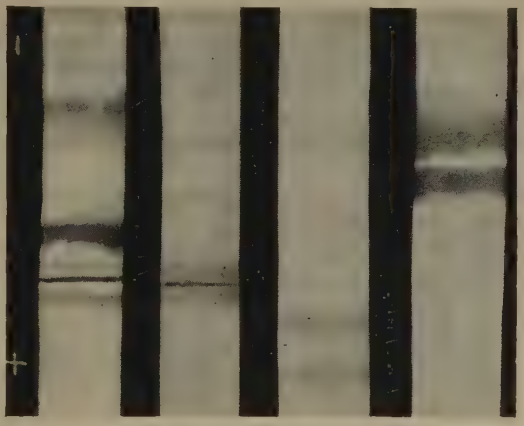


Abb. 1.

Komplex. Der zweite und der dritte Streifen sind Begleitstoffe von Peptidcharakter.

Wie aus zahlreichen Versuchen und auch aus Abb. 1b hervorgeht, ergeben Peptide bei obiger Anordnung besonders klare und scharfe Streifen. Der Wert der Methode ist also für diese Körperklasse unverkennbar.

3. Diagramm organischer Säuren (Abb. 1c).

Die Streifen bedeuten von unten nach oben: Äpfelsäure, Bernsteinsäure und die Markierung der Ausgangsstellung. Bei diesem Versuch wurden unseres Wissens erstmalig nicht flüchtige organische Säuren mit Hilfe der Papierionophorese getrennt.

4. Diagramm anorganischer Ionen (Abb. 1d).

Die Streifen bedeuten von unten nach oben: Markierung der Ausgangsstellung, Cupriion, Cadmiumion. Die Trennung dieser Ionen ist

überraschend, da sich die Ionenbeweglichkeiten der beiden Stoffe nur um 0,2% unterscheiden[9].

Die beiden letzten Versuche zeigen, daß sich die Papierionophorese keineswegs auf die Trennung von Eiweiß und dessen Abbauprodukten beschränken muß, sondern allgemeiner anwendbar und entwicklungsfähig zu sein scheint.

Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur besteht aus einem Becherglas, Filtrierstutzen oder Standglas (*1*); die Dimensionen richten sich nach den jeweiligen Untersuchungen. Weiters benötigt man eine kleine Kristallisierschale (*2*) und eine geeignete Klämmer (*3*). Ferner ist eine Spannungsquelle von 500 bis 1000 Volt und 20 Milliampere erforderlich sowie zwei Zinnelektroden (*4*, *5*) und ein Streifen Filtrierpapier (*6*). Die Kristallisierschale wird mit der Klammer etwa 2 cm

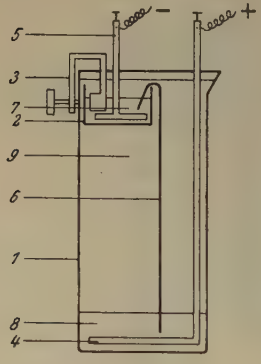


Abb. 2.

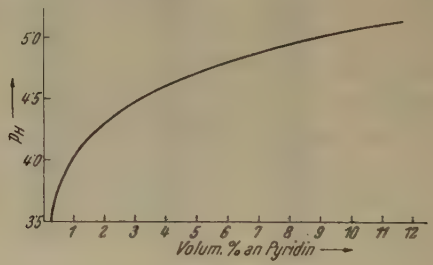


Abb. 3.

unterhalb des oberen Randes des Filtrierstutzens innen befestigt und mit dem unten angegebenen Lösungsmittel gefüllt (*7*), ebenso der Filtrierstutzen einige Zentimeter hoch (*8*). Der — wie unten beschrieben — vorbereitete Papierstreifen wird nun mit dem einen Ende in das Lösungsmittel in der Kristallisierschale, mit dem anderen Ende in das des Filtrierstutzens getaucht und dann der ganze Filtrierstutzen mit Toluol vollgefüllt (*9*). Von den Elektroden taucht die Anode (*4*) zweckmäßig in den Filtrierstutzen, die Kathode (*5*) in die Kristallisierschale ein.

Das *Lösungsmittel* besteht aus wäßr. 10 vol.-%iger Essigsäure und einer wechselnden Menge Pyridin. Abb. 3 liefert Anhaltspunkte über die Abhängigkeit des pH-Wertes vom Pyridingehalt der Lösung.

Die Titrationskurve von Abb. 3 wurde elektrometrisch mit einer Antimonelektrode[10], die mit dem Acetatpuffer nach *Walpole*[11] geeicht worden war, aufgenommen.

---

[9] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1237. Berlin. 1943.

[10] *G. A. Perley*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 319 (1939).

[11] *G. S. Walpole*, J. chem. Soc. London **105**, 2501 (1914).

Vorbereitung des Filtrierpapierstreifens.

Ein Streifen aus Filtrierpapier *Schleicher-Schüll* 602 hart, für Untersuchungszwecke etwa 2 cm breit, für präparative Zwecke entsprechend breiter, wird in das Lösungsmittel getaucht und zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Dann wird an der gewünschten Stelle mit Hilfe eines feinen Marderhaarpinsels die Substanz in Form eines Streifens normal zur Längsrichtung des Papierstreifens aufgetragen und dieser direkt in den Apparat gehängt.

Versuchsbedingungen der Diagramme 1 bis 4 (Abb. 1a bis d).

Größe der Streifen: 2 × 15 cm.

Lösungsmittel: Bei Versuch 1 und 2 Essigsäure-Pyridin-Gemisch von pH 4; bei Versuch 3 und 4 10%ige Essigsäure.

Spannung und Stromstärke: 510 Volt, 3 bis 4 Milliampere; der Spannungsabfall erfolgte auf einer Strecke von 11 cm, das mittlere Spannungsgefälle betrug also 46,3 Volt/cm.

Versuchsdauer: 20 Min., Zimmertemp.

Entwicklung: 1 und 2 mit Ninhydrin; 4 mit Schwefelwasserstoff. Der Nachweis der nicht flüchtigen organischen Säuren erfolgte durch Besprühen mit einer Lösung von 232 mg KJ, 55,6 mg $KBrO_3$ und 300 mg Stärkepaste nach *Zulkovsky (Merck)* in 10 ml dest. Wasser. Im Laufe von 10 Min. entwickelte sich die Blaufärbung, die jedoch nur kurze Zeit anhält. Nach erfolgter Trocknung bleibt eine braune Färbung auf gelbem Untergrund. Die Empfindlichkeit für Säuren mit einer Dissoziationskonstante von 10^{-4} bis 10^{-6} ist etwa 5 γ/cm^2.

Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

III. Mitteilung: Zur Kenntnis der Methylenharnstoffe.

Von

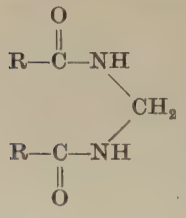
G. Zigeuner.

Bearbeitet mit **K. Voglar**; Mikroanalysen: **M. Sobotka** und **E. Wiesenberger.**

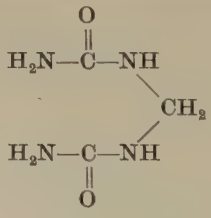
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 19. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

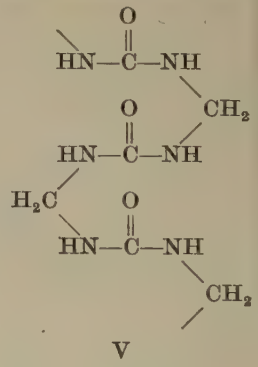
Nach *M. Konrad* und *K. Hock*[1] verläuft die Umsetzung von einem Mol Formaldehyd mit zwei Molen Urethan unter Verknüpfung der beiden Urethanmoleküle durch eine Methylenbrücke zum Methylenbisurethan I. Den analogen Vorgang konnte *A. Einhorn*[2] bei Kondensation des Äthylharnstoffes mit Formaldehyd beobachten und hierbei den Methylenbisäthylharnstoff II isolieren. In Anlehnung an diese Ergebnisse synthetisierte *H. Kadowaki*[3] das Methylenbiscarbamid IV und stellte fest, daß



I R = OC_2H_5
II R = NH—C_2H_5
III R = NH—C_6H_5



IV



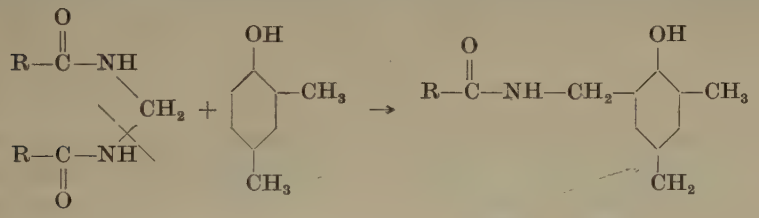
V

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2206 (1903).
[2] Liebigs Ann. Chem. **361**, 113 (1908).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

dieses bei Einwirkung von Säuren auf seine wäßrige Lösung in höher molekulare Methylenharnstoffe V übergeht. Die Formel V wurde von *Kadowaki*[3] weder durch Abbauversuche bestätigt, noch Aussagen über den Verlauf der Bildung der Körper V aus dem Methylenbisharnstoff IV gemacht.

Wie die vorliegende Abhandlung zeigt, ist es uns gelungen, durch Sprengung der Methylenbisharnstoffe I, II, III und IV sowie der Methylenharnstoffe V mit 2,4-Dimethylphenol wertvolle Aufschlüsse über den Bau derselben sowie den Mechanismus der Umwandlung des Methylenbisharnstoffes IV zu den höheren Methylenharnstoffen V zu erhalten[4].

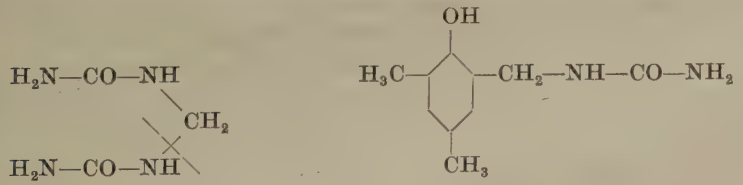
Bei Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf die Methylenbisharnstoffe I, II und III in Ameisensäure entstanden jeweils die äquimolaren Mengen N-Oxybenzylcarbamid VI, VII und VIII. Die Reaktion des



VI R = OC_2H_5
VII R = $NH—C_2H_5$
VIII R = $NH—C_6H_5$

Methylenbisharnstoffes IV mit 2,4-Dimethylphenol ergab neben viel N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-carbamid (IX) auch das N,N'-Bis-(2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-carbamid (X)[5], während bei Krackung der höheren Methylenharnstoffe V durch Xylenol mehr Diprodukt X als Monoprodukt IX entstand.

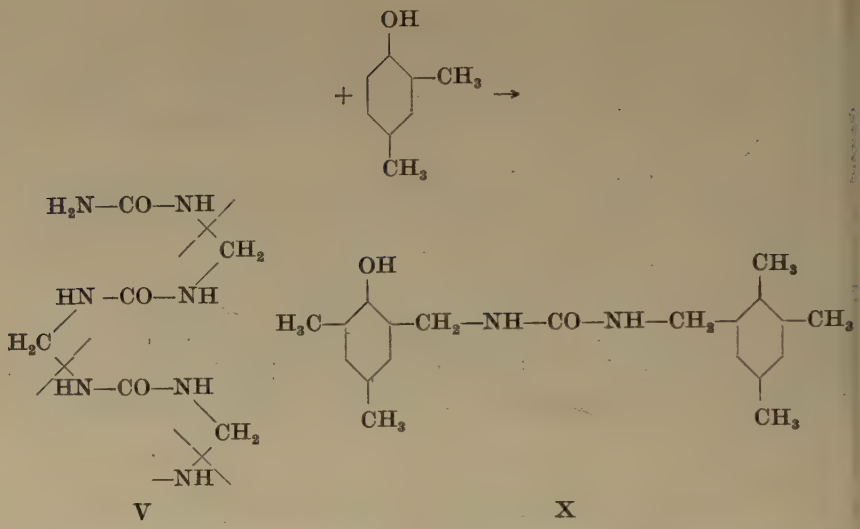
Die Spaltung der Methylenharnstoffe I, II, III, IV und V durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium ist als anionoide Verdrängung



IV IX

[4] Vgl. I. Kurze Mitteilung, Mh. Chem. **82**, 175 (1951).

[5] Die Entstehung von Bisprodukt X bei Umsetzung des Methylenbisharnstoffes IV mit 2,4-Dimethylphenol beruht darauf, daß ein Teil des Körpers IV intermolekular zu höheren Methylenharnstoffen V weiterreagiert, welch letztere dann erst der Spaltung durch das Xylenol in der oben beschriebenen Weise unterliegen.

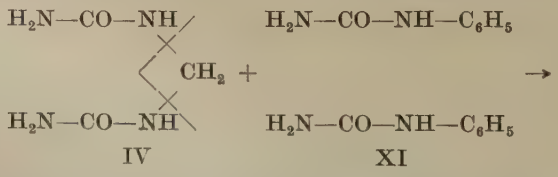


V X

eines Carbamidrestes vom Methylen durch einen Phenolkern aufzufassen und deshalb von besonderem Interesse, da die analog gebauten Methylenbisacylamide durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium nicht gekrackt werden[6].

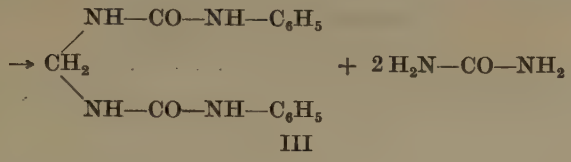
Die Ursache dieser Sprengung von Methylenharnstoffen durch Xylenol liegt in der wechselseitigen Beeinflussung der beiden Stickstoffatome der einzelnen Carbamidreste; hierfür spricht, daß das Methylenbisurethan, welches gleichfalls je zwei Heteroatome pro Carbonyl trägt, durch 2,4-Xylenol gespalten wird, während, wie oben erwähnt, die Methylenbisacylamide, welche nur einen Stickstoff pro Carbonyl aufweisen, dieser Krackung nicht unterliegen.

Aus der Verdrängung von Carbamidresten in Methylenharnstoffen durch 2,4-Dimethylphenol kann weiter geschlossen werden, daß diese Ablösung auch durch Komponenten erfolgen muß, welche einen den reaktiven Kernstellen der Phenole ähnlichen Charakter aufweisen. Tatsächlich gelang es, bei Umsetzung des Methylenbisharnstoffes IV mit Phenylharnstoff XI als Reaktionsprodukt den Methylenbisphenylharnstoff III zu isolieren. Dieser kann nur durch Krackung der NH—CH_2—NH-



IV XI

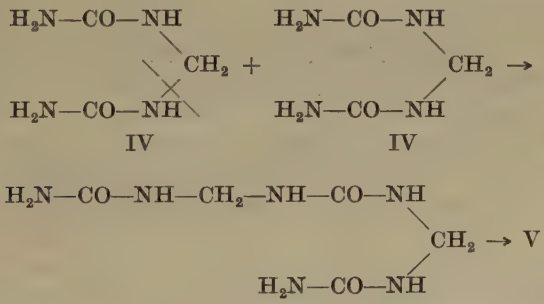
[6] *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*, II. Mitteilung der Reihe, Mh. Chem. **82**, im Druck.



III

Bindungen des Methylenbisharnstoffes IV durch die NH_2-Gruppen des Phenylharnstoffes XI entstanden sein.

Aus diesem Versuch geht der Verlauf der Methylenharnstoffbildung[3] aus dem Methylenbisharnstoff IV klar hervor: Bei Anwesenheit von Säuren erfolgt im wäßrigen Medium eine intermolekulare Krackung der Methylencarbamidmoleküle IV durch ihre freien NH_2-Gruppen zu höheren Methylenharnstoffen V, welche infolge ihrer Schwerlöslichkeit aus der wäßrigen Lösung ausfallen und sich auf diese Weise einer Krackung in kleinere Bruchstücke durch im Reaktionsgemisch befindlichen Harnstoff entziehen.



IV IV

Abschließend kann auf Grund der Spaltbarkeit von Methylenharnstoffen durch 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium über die Konstitution der Methylencarbamide gesagt werden: Die CH_2—NH-Bindungen der Methylenharnstoffe I, II, III, IV und V sind infolge der wechselseitigen Beeinflussung der Stickstoffatome (im Falle I derjenigen von O und N) der einzelnen Carbamidreste so weitgehend polarisierbar, daß im sauren Medium die Sprengung dieser Bindungen durch reaktive Phenol-

kernstellen, sowie Verbindungen ähnlichen Charakters (z. B. —C—NH_2) möglich ist. Die Weiterreaktion des von *Kadowaki*[3] isolierten Methylenbisharnstoffes IV zu den Methylenharnstoffen V erfolgt unter intermolekularer Krackung der Methylenbisharnstoffmoleküle IV durch ihre freien NH_2-Gruppen zu Verbindungen V, in welchen die Carbamidreste durch Methylenbrücken verknüpft sind. Die Struktur dieser höheren Methylenharnstoffe V wurde durch Abbau derselben mit 2,4-Dimethylphenol zu den N-Oxybenzylcarbamiden IX und X bewiesen.

Experimenteller Teil.

1. Methylenbisphenylharnstoff III.

10 g Phenylharnstoff XI wurden in 12 ccm 40%igem Formalin am Wasserbad gelöst und hierauf mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Der Reaktionsansatz erstarrte sofort kristallin. Aus Pyridin-Wasser wurden Nadeln mit einem Schmp. von 210 bis 211° erhalten.

$C_{15}H_{16}O_2N_4$. Ber. N 19,71. Gef. N 20,15.

2. Spaltung des Methylenbisphenylharnstoffes III mit 2,4-Dimethylphenol: N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-N'-phenyl-carbamid (VIII).

1 g Verbindung III wurde mit 1,4 g 2,4-Dimethylphenol in 20 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf mit Wasser verdünnt, die bald kristallin erstarrende Fällung filtriert und mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Das Oxybenzylcarbamid VIII bildet Kristallaggregate mit einem Schmp. von 169°. Der Mischschmp. mit einem durch Kondensation des N-Methylolphenylharnstoffes mit 2,4-Xylenol erhaltenen Produkt[6] ergab keine Depression.

3. Spaltung des Methylenbisäthylharnstoffes II mit 2,4-Dimethylphenol: N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-N'-äthyl-carbamid (VII).

1 g der Verbindung II wurde in der oben angeführten Weise mit 2,4-Dimethylphenol behandelt. Das Oxybenzylcarbamid VII kristallisierte aus Methylcyclohexan in farblosen Blättchen mit einem Schmp. von 119,5°.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 12,86. Gef. N 13,10.

4. Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf den Methylenbisharnstoff IV: N-2-Oxy-3,5-dimethyl-benzyl-carbamid (IX) und N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-carbamid (X).

10 g Methylenbisharnstoff IV wurden mit der 3fach molaren Menge 2,4-Xylenol in 50 ccm Ameisensäure 2 Stdn. auf 50° erwärmt, hierauf in Wasser gegossen und Wasserdampf-destilliert. Im Filtrat schied sich die Verbindung IX in farblosen Nadeln ab. Aus Chlorbenzol wurden feine Kristalle erhalten, die bei 192° schmolzen. Mischschmp. mit einem nach *H. v. Euler* und *H. Nyström*[7] dargestellten Präparat: 192°. Ausbeute 8 g.

Der ölige Rückstand der Wasserdampfdestillation erstarrte kristallin und wurde durch Umkristallisation aus Benzol-Petroläther gereinigt. Das Bisoxybenzylcarbamid X schmolz bei 169°. Der Mischschmp. mit einem nach *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*[6] dargestellten Präparat zeigte keine Depression. Ausbeute an Oxybenzylcarbamid X: 3,6 g.

5. Spaltung der höheren Methylenharnstoffe V durch 2,4-Xylenol.

Die Spaltung wurde analog der in Punkt 4 beschriebenen durchgeführt. 2 g Methylenharnstoff V ergaben 2,3 g Bisprodukt X und 0,9 g Monoprodukt IX.

---

[7] Chem. Zbl. **1942 I**, 424.

6. Einwirkung von Phenylharnstoff XI auf den Methylenbisharnstoff V: Methylenbisphenylharnstoff III.

5 g Methylenbisharnstoff V und 5 g Phenylharnstoff XI wurden in 750 ccm Wasser gelöst und hierauf mit 40 ccm konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Es schied sich alsbald eine kristalline Fällung ab, welche nach 12 Stdn. abgesaugt und aus Pyridin-Wasser umkristallisiert wurde. Farblose Nadeln, Schmp. 210,5°. Mischschmp. mit einem nach 1 dargestellten Methylenbisphenylharnstoff III: 210 bis 211°. Ausbeute an Methylenbisphenylharnstoff III: 80%, bezogen auf eingesetzten Phenylharnstoff XI.

Der bei der eben beschriebenen Umsetzung von Methylenbisharnstoff V mit Phenylharnstoff XI erhaltene Methylenphenylharnstoff III wurde in der vorhin (1) beschriebenen Weise mit 2,4-Xylenol gekrackt. Die Ausbeute an N-Oxybenzylcarbamid VIII betrug 95%.

7. Einwirkung von 2,4-Xylenol auf Methylendiurethan I: N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-urethan (VI).

2 g Methylendiurethan wurden mit 2,5 g Xylenol in 10 ccm Ameisensäure 2 Stdn. bei 50° stehen gelassen, hierauf in Wasser gegossen und Wasserdampfdestilliert. Das rückbleibende Öl erstarrte kristallin und wurde mehrfach aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Die Verbindung VI wurde in Stäbchen mit einem Schmp. von 73° erhalten.

$C_{12}H_{17}O_3N$. Ber. N 6,27. Gef. N 6,26.

Zur graphischen Integration der Gibbs-Duhem-Margulesschen Gleichung für binäre Gemische.

Von

A. Huber[1].

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jän. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

Bei den oft unternommenen Versuchen, aus dem bekannten Totaldruck eines binären Gemisches durch graphische Integration der *Gibbs-Duhem-Margules*schen Gleichung die Partialdrucke der beiden Komponenten zu bestimmen[2], hat keiner der Autoren die singulären Stellen dieser Gleichung gebührend berücksichtigt und dadurch wohl in manchen Fällen einen Mißerfolg herbeigeführt. In der Nähe einer singulären Stelle versagen nämlich meistens alle graphischen und numerischen Integrationsmethoden, und man kann sich nur durch eine analytische Untersuchung einen Einblick in den Verlauf der Integralkurven dort verschaffen. Es soll daher zunächst eine auf die Bedürfnisse des Chemikers abgestellte Beschreibung der dabei zu berücksichtigenden Umstände und eine Anleitung dafür gegeben werden, wie man in den einzelnen Fällen vorzugehen hat. Die hier nach Möglichkeit unterdrückten analytischen Entwicklungen sollen in einer auch für einen mathematisch etwas geschulten Chemiker lesbaren Form in den Sitzungsberichten II A der Math.-Nat. Klasse der Österr. Akad. d. Wiss. nachgetragen werden, wo auch hier übergangene oder kaum erwähnte besondere Fälle eingehend erörtert werden sollen.

I. Wir bezeichnen mit x $(0 \leqq x \leqq 1)$ den Molenbruch der ersten Komponente eines binären Gemisches, dann besteht zwischen ihrem Partialdruck $p(x)$ und dem Totaldruck $P(x)$ bekanntlich die Beziehung

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p(x) \cdot (1-x) \cdot P'(x)}{p(x) - x \cdot P(x)} = f(x, p). \tag{1}$$

[1] Adresse: Wien, XVIII., Canong. 1/5.

[2] Ältere Literatur vgl. bei *A. Orlicek*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949); über die Verhältnisse bei einem azeotropen System siehe *H. Nowotny* und *A. Orlicek*, Mh. Chem. **81**, 791 (1950).

Bedeutet ferner $q(x)$ den Partialdruck der zweiten Komponente, wobei also x wieder der Molenbruch der ersten Komponente ist, dann hat man wegen $p + q = P$ analog:

$$\frac{dq}{dx} = \frac{q(x) \cdot x \cdot P'(x)}{q(x) - (1-x) \cdot P(x)}. \tag{1'}$$

Für die weiteren Ausführungen genügt es, wenn wir uns auf $p(x)$ beschränken und nur gelegentlich auf $q(x)$ hinweisen, wofür ja schon aus Symmetriegründen ganz ähnliche Ergebnisse zu erwarten sind. Ferner betrachten wir den Verlauf der Integralkurven von (1) bloß in dem Normalbereich, der durch $0 \leqq x \leqq 1$ und $0 \leqq p \leqq P(x)$ begrenzt wird.

Bei der großen Mannigfaltigkeit der für die Funktion $P(x)$ erfahrungsgemäß in Frage kommenden Formen ist es wohl schon von vornherein ziemlich aussichtslos, einen für das ganze Intervall $0 \leqq x \leqq 1$ brauchbaren analytischen Ausdruck für $P(x)$ zu finden, für den man die Gl. (1) und (1') elementar integrieren könnte. Eine Ausnahme bildet aber der *Margules*sche Ansatz, bei dem sich bekanntlich überhaupt jede Integration erübrigt, was gewiß einen großen Vorzug desselben bedeutet. Ob er auch den anderen, hier nicht in Frage stehenden Forderungen genügt — auch bei Verwendung mehrerer Parameter —, ist jetzt nicht zu erörtern, doch sei vermerkt, daß die durch graphische Integration gefundenen $p(x)$ und $q(x)$ eine Kontrolle der Zulässigkeit dieses Ansatzes ergeben würden.

Will man sich auf einen derartigen Ansatz für $P(x)$ nicht einlassen, so ist das graphische Verfahren sicher am zweckmäßigsten, zumal da $P(x)$ wohl nur selten mit einer nur Bruchteile von Prozenten betragenden Genauigkeit gegeben sein wird. Sehr unangenehm ist dabei das Auftreten des graphisch oft nur schwer bestimmbaren $P'(x)$ in (1); man kann aber diesen Übelstand beseitigen, indem man P anstatt x als unabhängige Veränderliche einführt, wodurch (1) übergeht in:

$$\frac{dp}{dP} = \frac{p(P) \cdot [1 - x(P)]}{p(P) - P \cdot x(P)}. \tag{2}$$

Bei azeotropen Systemen — die Koordinaten des azeotropen Punktes seien mit x_+ und p_+ bezeichnet — ist wegen $P_+' = 0$ allerdings die zur Existenz der Umkehrfunktion $x(P)$ von $P(x)$ erforderliche Monotoniebedingung nicht erfüllt, wir werden aber später sehen, daß dies praktisch nicht ins Gewicht fällt.

II. Die erste Schwierigkeit, auf die man zu Beginn des Integrationsgeschäftes stößt, besteht darin, daß $p'(0)$ bzw. $q'(1)$ wegen $p(0) = q(1) = 0$ in der unbestimmten Form $0:0$ erscheinen, und ebenso verhält es sich auch mit $p'(1)$ und $q'(0)$, da ja $p(1) = P(1)$ und $q(0) = P(0)$ werden sollen. Durch die Punkte $x = p = 0$ einerseits,

$x = 1$, $q = 0$ anderseits geht aber schon die sicherlich vorhandene triviale Integralkurve $p(x) = 0$, bzw. $q(x) = 0$, während durch $x = 1$, $p = P(1)$ einerseits, $x = 0$, $q = P(0)$ anderseits schon die Integralkurven $p = P(x)$, bzw. $q = P(x)$ gehen. Der den Existenz- und Eindeutigkeitssätzen für Differentialgleichungen widersprechenden Forderung, daß durch $x = p = 0$ außer der trivialen Integralkurve $p(x) \equiv 0$ noch die gesuchte Partialdruckkurve $p(x)$ gehen und überdies noch in den Punkt $x = 1$, $p = P(1)$ einmünden soll, durch den schon die Integralkurve $p = P(x)$ geht, kann hier nur deswegen entsprochen werden, weil in den genannten Punkten die für die erwähnten Sätze notwendigen Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Diese Punkte heißen daher *singuläre* Stellen der Gl. (1), und zwar *feste*, weil sie durch die Gleichung selber schon bestimmt sind. Wir werden sehen, daß die durch sie gehenden Integralkurven dort durchaus nicht immer ein besonderes Verhalten aufweisen müssen, dagegen kann es vorkommen, daß unendlich viele Integralkurven durch sie gehen. In diesem Falle heißt die singuläre Stelle ein *Knoten*, im anderen, wo nur zwei Integralkurven durch sie gehen, ein *Sattel*.

Obwohl die gesuchte Partialdruckkurve keine vertikale Tangente haben kann, ist es doch zweckmäßig, auch solche Integralkurven zu betrachten, die die Kurve u mit der Gleichung: $p = x \cdot P(x)$ schneiden. Sind $\bar{x}$, $\bar{p}$ die Koordinaten eines solchen Schnittpunktes und ist $P'(\bar{x}) \neq 0$, dann muß die durch ihn gehende Integralkurve dort eine vertikale Tangente haben. Wenn aber $x = x^+$ und $P'(x^+) = P_+' = 0$, wenn also das System azeotrop ist, dann erscheint $f(x, p)$ wieder in der Form $0 : 0$. Der azeotrope Punkt: $x = x^+$, $p = p_+ = x^+ \cdot P(x^+) = x^+ \cdot P_+$ ist also ebenfalls ein fester singulärer Punkt der Gl. (1), in dessen Umgebung sich aber die Integralkurven auch noch auf eine andere als einer der bereits erwähnten Arten verhalten können. Wenn $P'(x)$ in $0 < x < 1$ bei $x = x^+$ sein Vorzeichen wechselt, dann wird unser Normalbereich durch die u-Kurve und die Gerade $x = x^+$ in vier Teilbereiche zerlegt, so daß in zwei einander benachbarten $f(x, p)$ entgegengesetztes Vorzeichen hat, also alle darin verlaufenden Integralkurven entweder steigen oder fallen.

III. Um das Verhalten der Integralkurven von (1) in der Umgebung einer der nun bekannten singulären Stellen zu erkennen, hat man nachzusehen, was für Linienelemente in ihr durch (1) definiert werden, und dies soll nun für jede der drei Stellen auf eine möglichst anschauliche Weise geschehen.

a) $x = p = 0$. Es sei $P(x) = P_0 + P_0' \cdot x + \ldots$, also in eine Potenzreihe entwickelbar, von der wir aber nur die ersten zwei Glieder brauchen und in der $P_0 \cdot P_0' \neq 0$ sein soll. Da x und p klein sein sollen, so genügt

es, wenn wir im Zähler und im Nenner von $f(x, p)$ nur die linearen Glieder angeben:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{P_0' \cdot p + \ldots}{p - P_0 \cdot x + \ldots} = \frac{P_0' \cdot \frac{p}{x} + \ldots}{\frac{p}{x} - P_0 + \ldots},$$

wo die nicht angeschriebenen Glieder mit $x \to 0$ und $p \to 0$ verschwinden. Hält man dabei $\frac{p}{x} = \alpha \neq P_0$ fest, so wird:

$$\lim_{\substack{\alpha \to 0 \\ p \to 0}} \frac{dp}{dx} = \frac{P_0' \cdot \alpha}{\alpha - P_0}.$$

Wenn aber p die Ordinate einer Integralkurve sein soll, dann muß ja:

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{p - 0}{x - 0} = p'(0) = \alpha = \frac{P_0' \cdot \alpha}{\alpha - P_0}$$

werden, oder:

$$\alpha^2 - \alpha \cdot (P_0 + P_0') = 0.$$

(Wäre $\alpha = P_0$, so würde $\lim_{x \to 0} p' = \infty$, also $\neq \alpha$ und kommt daher nicht in Frage.) Die Wurzeln dieser Gleichung sind stets reell, und zwar entspricht dem $\alpha = 0$ das triviale Integral $p(x) \equiv 0$, während sich aus der anderen — nämlich aus: $p'(0) = P_0 + P_0'$ — die bekannte Konstruktion der Tangente an die p-Kurve bei $x = 0$ ergibt[3]. Die nähere Untersuchung, die auch den hier ausgeschlossenen Fall $P_0' = 0$ umfassen wird, zeigt ferner, daß der Punkt $x = p = 0$ ein *Sattel* ist, wenn $P_0' > 0$, dagegen ein *Knoten*, wenn $P_0' < 0$. Man wird daher nur bei $P_0' > 0$ die Integration in $x = 0$ beginnen, denn bei $P_0' < 0$ würde schon die geringste Abweichung von der gesuchten p-Kurve beim folgenden Schritt einen noch größeren Fehler verursachen. Die beiden Abb. 1 und 2 zeigen deutlich, wie sich bei $P_0' > 0$ alle übrigen Integralkurven beim Wegschreiten von $x = 0$ an die gesuchte p-Kurve anschmiegen, während sie sich bei $P_0' < 0$ immer mehr von ihr entfernen. Da $p'(0) > 0$ sein muß, so muß $P_0 > -P_0'$ sein, oder die Tangente der P-Kurve in $x = 0$ darf die x-Achse nicht zwischen $x = 0$ und $x = 1$ schneiden.

b) $x = 1$; $p = P(1) = P_1$. Es ist zu erwarten, daß wir hier zu ganz analogen Ergebnissen gelangen werden wie früher, wenn wir zunächst der bequemeren Schreibweise wegen

$$x = \xi + 1; \quad p = \pi + P_1$$

setzen. Ferner sei

$$P(\xi) = P_1 + P_1' \cdot \xi + \ldots,$$

[3] *A. Huber*, Eine einfache Bestimmung der *Henry*schen Konstanten eines binären Gemisches aus dem totalen Dampfdruck. Anz. d. Österr. Akad. d. Wiss. IIa, 1950/51.

so daß (1) übergeht in:

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \frac{-P_1 \cdot P_1' \cdot \xi + \dots}{-(P_1 + P_1)\,\xi + \pi + \dots} = \frac{-P_1 \cdot P_1' + \dots}{-(P_1 + P_1') + \frac{\pi}{\xi} + \dots}.$$

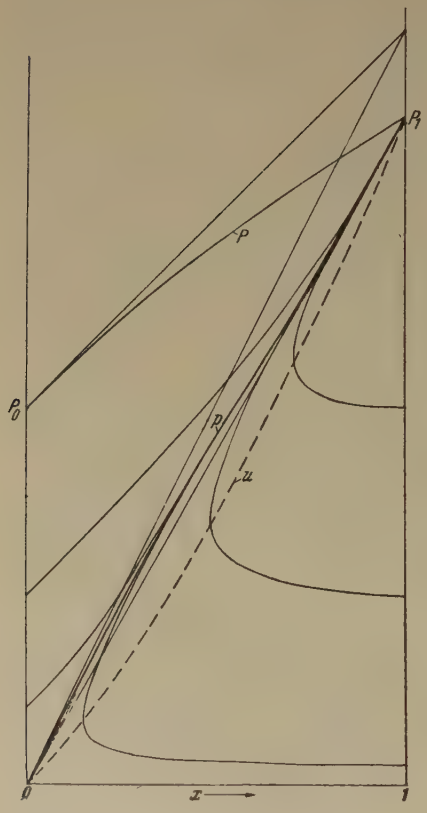


Abb. 1. $\frac{dP}{dx} > 0$: Sattel bei $x = 0$, Knoten bei $x = 1$.

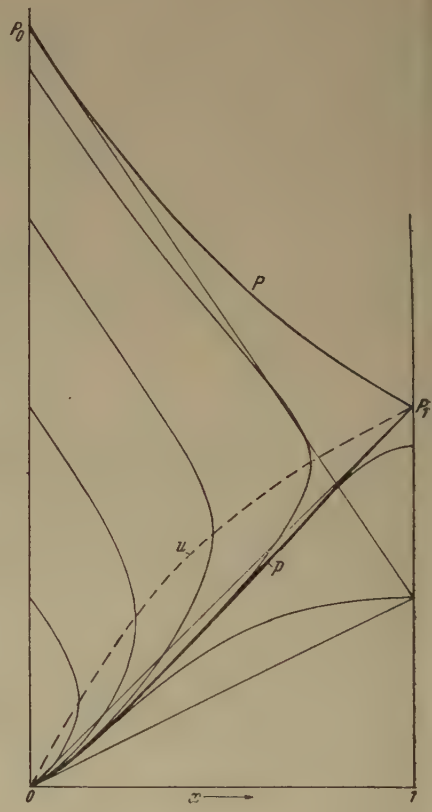


Abb. 2. $\frac{dP}{dx} < 0$: Knoten bei $x = 0$, Sattel bei $x = 1$.

wo wieder die nicht angeschriebenen Glieder mit $\xi \to 0$, $\pi \to 0$ verschwinden. Läßt man dabei $\frac{\pi}{\xi} = \alpha$ fest bleiben, so wird:

$$\lim_{\substack{\xi \to 0 \\ \pi \to 0}} \frac{d\pi}{d\xi} = \pi'(0) = \frac{-P_1 \cdot P_1'}{-(P_1 + P_1) + \alpha}.$$

Soll also $\pi'(0) = \alpha$ werden, dann muß α der Gleichung genügen:

$$\alpha^2 - (P_1 + P_1') \cdot \alpha + P_1 \cdot P_1' = 0.$$

Ihre Wurzeln sind stets reell, und zwar gehört $\alpha_1 = P_1'$ zur trivialen

Integralkurve $p = P(x)$, während $\alpha_2 = P_1$ die Tangentenrichtung der gesuchten p-Kurve bei $x = 1$ ergibt, entsprechend dem *Raoult*schen Gesetz. Führt man die analogen Betrachtungen auch für (1′) aus, so findet man, daß $P_1 > P_1'$ sein muß, damit $q'(1) < 0$, also auch in $x = 1$ darf die Tangente der P-Kurve die x-Achse nicht zwischen $x = 0$ und $x = 1$ schneiden. Läßt man wieder den Fall $P_1' = 0$ beiseite, so zeigt sich, daß der Punkt $x = 1$, $p = P_1$ ein *Sattel* ist, *wenn* $P_1' < 0$, dagegen ein *Knoten, wenn* $P_1' > 0$, wie aus den Abb. 1 und 2 zu sehen ist. —

Die bisherigen Ergebnisse lassen sich kurz in die folgende, bei der *graphischen Integration* der Gl. (1) nützliche *Regel* zusammenfassen:

„Integriere immer *aus einem Sattel heraus* und *in einen Knoten hinein*! Bei $P'(x) > 0$ beginne mit $p'(0) = P_0 + P_0'$ *in* $x = 0$, bei $P'(x) < 0$ dagegen mit $p'(1) = P_1$ *in* $x = 1$!“

c) Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse bei *azeotropen* Systemen, die wir nun betrachten wollen, ohne uns jedoch auf eine physikalische Deutung der Ergebnisse näher einzulassen. Es sei also $0 < x^+ < 1$ und $P'(x^+) = P_+' = 0$, dann ist $p(x^+) = p_+ = x^+ \cdot P_+$[4], und mit den neuen Variabeln

$$\xi = x - x^+, \qquad \pi = p - p_+$$

und der Entwicklung

$$P(\xi) = P_+ + \frac{1}{2} \cdot P_+'' \cdot \xi^2 + \ldots \qquad (P_+ \cdot P_+'' \neq 0)$$

erhält man für (1) bei Beschränkung auf die linearen Glieder in $f(x, p)$:

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \frac{P_+ \cdot P_+'' \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) \cdot \xi + \ldots}{\pi - P_+ \cdot \xi + \ldots} = \frac{m + \ldots}{\frac{\pi}{\xi} - P_+ + \ldots}.$$

Soll also wieder für $\lim\limits_{\substack{\xi \to 0 \\ \pi \to 0}} \frac{\pi}{\xi} = \alpha$ auch $\lim\limits_{\xi \to 0} \pi'(\xi) = \alpha$ werden, so muß α der folgenden Gleichung genügen:

$$\alpha^2 - P_+ \cdot \alpha - m = 0,$$

für deren Diskriminante Δ sich ergibt:

$$4\Delta = P_+ \cdot [P_+ + 4 \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) \cdot P_+''].$$

Ihre Wurzeln sind daher

$$\alpha_{1\,2} = \frac{1}{2} \cdot (P_+ \pm \sqrt{\Delta}),$$

also:

1. *komplex*, wenn $\Delta < 0$, also wenn

$$P_+'' < \frac{-P_+}{4\,x^+ \cdot (1 - x^+)}, \qquad (3)$$

---

[4] *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*, Mh. Chem. **81**, 793 (1950).

also wenn die P-Kurve im azeotropen Punkt A ein *Maximum* besitzt und der *Betrag ihrer Krümmung dort den Wert* $\frac{P_+}{4\,x^+\cdot(1-x^+)}$ *überschreitet.* Es geht sodann keine einzige Integralkurve durch A (x^+, p_+) hindurch, sondern alle, auch die durch $x = p = 0$ und $x = 1$, $p = P_1$ gehenden, winden sich nach der Art logarithmischer Spiralen unendlich oft um ihn herum, er ist also ein asymptotischer Punkt derselben und heißt hier ein *Strudelpunkt* (Abb. 3). Da wegen $P_+' = 0$ und $P_+'' < 0$ offenbar $P_0' > 0$ und $P_1' < 0$, so sind die Punkte $x = p = 0$ und $x = 1$, $p = P_1$ Sättel, die gesuchte p-Kurve kann daher von ihnen aus konstruiert werden. Ob also A ein Strudelpunkt ist oder nicht, hängt nicht nur von der Gestalt der P-Kurve bei $x = x^+$ ab, sondern auch von ihrer Lage, da die Ungleichung (3) bei gegebenem P_+'' durch Verschiebung der P-Kurve in Richtung der positiven p-Achse, also durch Vergrößerung von P_+ schließlich nicht mehr erfüllt sein wird.

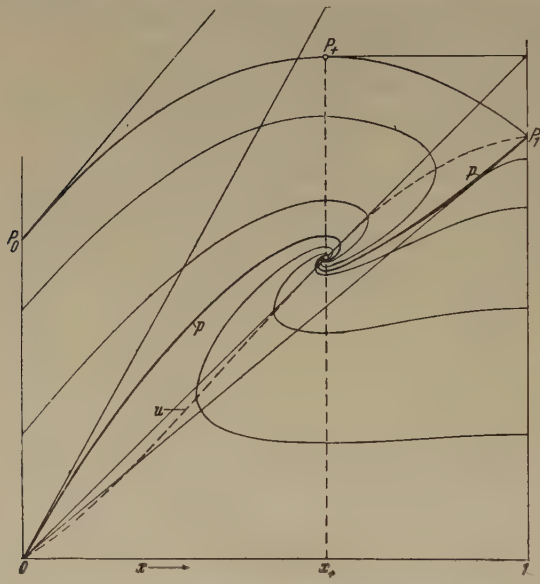


Abb. 3. Der azeotrope Punkt ist Strudelpunkt; nur bei $x \sim 0$ und bei $x \sim 1$ realisierbarer Fall.

2. Ist aber

$$\frac{-P_+}{4\,x^+\cdot(1-x^+)} < P_+'' < 0,$$

dann wird $0 < \Delta < \frac{P_+^2}{4}$ und daher $0 < \alpha_2 < \alpha_1$, so daß alle Integralkurven *steigend* durch A gehen. Eine ausführlichere Betrachtung zeigt, daß A sodann ein *Knoten* ist und daß die unendlich vielen Integralkurven durch A dort die steilere Tangente berühren, während nur eine einzige die Tangente mit dem Anstieg α_2 berührt. Ihr Verlauf ist für das Verhalten des Systems charakteristisch und wir wollen sie daher besonders mit v bezeichnen. Die Abb. 4a zeigt den Fall mit den einfachsten Verhältnissen, wo die v-Kurve die u-Kurve nur in A allein schneidet und daher nirgends eine vertikale Tangente hat. Man sieht leicht ein, daß dann auch die gesuchte p-Kurve durch $x = p = 0$ die u-Kurve nur in A

noch schneiden und daher ebenfalls keine vertikale Tangente haben kann.

Wenn jedoch für $0 \leqq x \leqq x' < x^+$ die P-Kurve so steil ansteigt, daß die v-Kurve den linken Rand $x = 0$ nicht mehr erreicht, dann muß sie die u-Kurve zwischen $x = 0$ und $x = x'$ mit vertikaler und sodann den rechten Rand $x = 1$ mit horizontaler Tangente schneiden. Die gesuchte p-Kurve p_1 nähert sich dann dem Punkte A von rechts oben her, hat also eine horizontale und eine vertikale Tangente und in A eine nach links unten gerichtete Spitze. Denkt man sich den Streifen

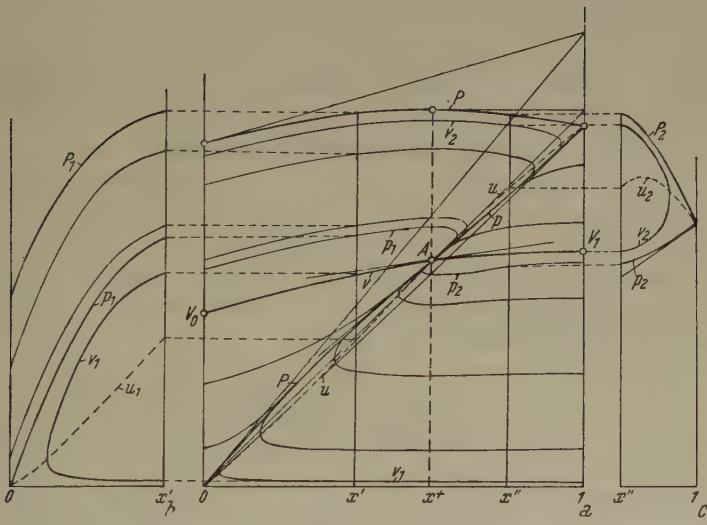


Abb. 4. Der azeotrope Punkt ist ein Knoten; der Fall a ist realisierbar für $0 \leqq x \leqq 1$, die Fälle b und c aber nur bei $x \sim 0$ und bei $x \sim 1$.

$0 \leqq x \leqq x'$ der Abb. 4a durch den linken Teil b ersetzt, dann sieht man deutlich, wie sich die Integralkurven in dem Intervall $0 \leqq x \leqq x'$ ändern, wenn man die P-Kurve für $0 \leqq x \leqq x'$ mit dem steileren Bogen P_1 vertauscht.

Etwas anders verhält sich die v-Kurve, wenn der *absteigende* Ast der P-Kurve von $x = x'' > x^+$ an durch einen steiler fallenden Bogen P_2 ersetzt wird. Denkt man sich diese Verformung der P-Kurve stetig vor sich gehend, dann nähert sich der Endpunkt V_1 der v-Kurve zunächst dem rechten Endpunkt der P-Kurve, und wenn sie zusammenfallen, dann kann der von A nach V_1 laufende Bogen der v-Kurve als ein Teil der gesuchten p-Kurve betrachtet werden. Diese hat also dann in A einen Knick, wenn nicht auch der Bogen der v-Kurve für $0 \leqq x \leqq x^+$ durch den Ursprung geht, so daß die ganze v-Kurve die gesuchte p-Kurve darstellt. Dies ist also wohl ein äußerst seltener Fall, und nur für ihn

würde die von *H. Nowotny* und *A. F. Orlicek*[4] gewählte Tangentenrichtung zutreffen.

Läßt man den rechten Endpunkt der P-Kurve noch weiter herabgleiten, dann schneidet die v-Kurve mit vertikaler Tangente die u-Kurve und läuft hernach knapp unterhalb der P-Kurve bis zum linken Rand $x = 0$ zurück. Man sieht dies leicht, wenn man in der Abb. 4a den Streifen $x'' \leqq x \leqq 1$ durch den rechts davon befindlichen Teil c ersetzt. Die gesuchte p-Kurve hat also dann in A eine nach rechts oben gerichtete Spitze und ihr von A gegen $x = 1$ laufender Bogen p_2 eine vertikale und eine horizontale Tangente.

Wird schließlich die P-Kurve für $0 \leqq x \leqq x'$ durch P_1 und zugleich für $x'' \leqq x \leqq 1$ durch P_2 ersetzt, dann hat die gesuchte p-Kurve in A einen Wendepunkt und je zwei horizontale und vertikale Tangenten. Es ist klar, daß in allen Fällen, wo die p-Kurve durch $x = p = 0$, bzw. durch $x = 1$, $p = P(1)$ eine horizontale Tangente hat, ebenso wie vorher beim Strudelpunkt nur ein Teilbogen von ihr realisierbar sein wird, so daß also der mittlere Teil der P-Kurve dann gar nicht die angenommene Form haben kann.

Ähnliche Verhältnisse trifft man im Falle $\Delta = 0$ an, wo die beiden Linienelemente in A zusammenfallen, also die v-Kurve unter den übrigen Integralkurven nicht mehr ausgezeichnet ist.

Wenn $m = P_+ \cdot P_+'' \cdot x^+ \cdot (1 - x^+) = 0$, dann ist $\alpha_2 = 0$, die v-Kurve hat also in A eine horizontale Tangente, und nach den obigen Betrachtungen wird dann am ehesten mit einer in ihrem ganzen Verlauf realisierten Partialdruckkurve zu rechnen sein. Eine genauere Analyse dieses Falles, der durch $P_+'' = 0$, aber auch durch $x^+ = 0$ oder $x^+ = 1$ herbeigeführt werden kann, soll in dem eingangs erwähnten Aufsatz gegeben werden.

3. Nun sei $P_+'' > 0$, also $\Delta > \frac{1}{4} \cdot P_+^2$ und daher $\alpha_1 > P_+$, $\alpha_2 < 0$. Es kommt somit nur α_1 für die Tangente der durch A gehenden p-Kurve in Frage, die somit steiler ist als die u-Kurve in A mit dem Anstieg P_+. Eine nähere Untersuchung lehrt, daß zu jeder der durch α_1 und α_2 bestimmten Tangenten nur *eine* Integralkurve gehört; A ist also ein *Sattel*, während wegen $P_0' < 0$ und $P_1' > 0$ die Punkte $x = p = 0$ und $x = 1$, $p = P_1$ Knoten sind. Mit der graphischen Integration der Gl. (1) muß man also hier in A beginnen, und zwar nach links bzw. rechts von einem in der Nähe des Punktes A ein wenig unter- bzw. oberhalb der u-Kurve liegenden Punkte aus. Wie die Abb. 5 zeigt, werden sich kleine Fehler beim Fortschreiten in den angegebenen Integrationsrichtungen von selber aufheben, da nach den Knoten hin alle übrigen Integralkurven sich sehr rasch der gesuchten p-Kurve nähern.

d) Für die Gl. (2) ist sofort zu sehen, daß nur die Punkte $P = P_0$,

$p = 0$ und $P = p = P_1$ singuläre Stellen im obigen Sinne sind, während in dem dem Wert $P = P_+$ für Azeotrope entsprechenden Punkt nur $\frac{dp}{dP} = \infty$ wird. Ferner ist nicht nur wieder $p = 0$, sondern auch die Gerade $p = P$ eine triviale Integralkurve, die durch den uns hier nicht interessierenden singulären Punkt $P = p = 0$ geht, aber auch durch den bereits bekannten $P = p = P_1$. Da in den erwähnten Fällen auch für die unabhängig Veränderliche P der Charakter der singulären Stellen derselbe bleibt wie vorher, so folgt aus

$$\frac{dp}{dP} = \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dx}{dP} = \frac{p'}{P'}$$

für die Tangentenrichtungen der gesuchten p-Kurve in ihren Endpunkten:

$$\left.\frac{dp}{dP}\right|_{P=P_0} = 1 + \frac{P_0}{P_0'};$$

$$\left.\frac{dp}{dP}\right|_{P=P_1} = \frac{P_1}{P_1'}. \qquad (4)$$

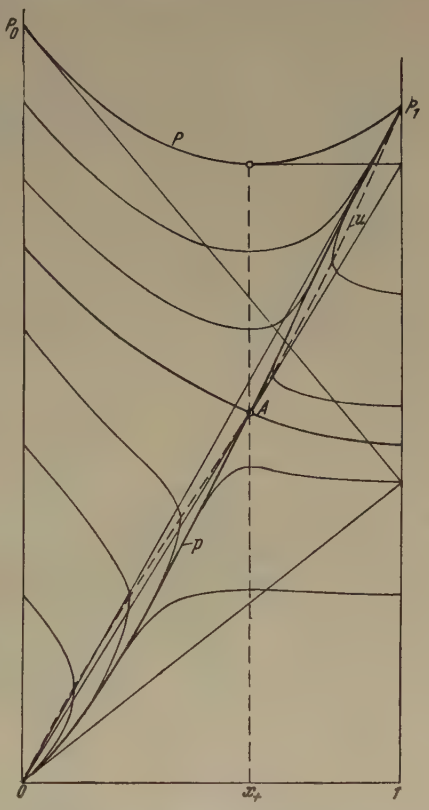


Abb. 5. Der azeotrope Punkt ist ein Sattel; für $0 \leqq x \leqq 1$ realisierbarer Fall.

Für die graphische Darstellung empfiehlt es sich, das *Maximum* von $P(x)$ als *Druckeinheit* zu wählen, so daß alle in Betracht kommenden Kurven im Einheitsquadrat liegen. Bei azeotropen Systemen muß man sich dabei die P-Achse zum Teil doppelt überdeckt vorstellen, da $x(P)$ ja in diesem Falle ebenso wie auch $p(P)$ keine eindeutigen Funktionen sind. Diesem Umstande könnte man auch so Rechnung tragen, daß man die zu $x > x^+$ gehörigen P-Werte von $P = 1$ an abnehmend nach rechts hin abträgt, doch führt dies zu Unbequemlichkeiten bei der noch zu erwähnenden graphischen Integration der Gl. (2).

IV. Die für die Gl. (1) und (2) wohl zweckmäßigste Methode, um zu jedem regulären Punkt das ihm zugeordnete Linienelement zu konstruieren, dürfte die von *H. Heinrich*[5] angegebene sein, wozu man (1) und (2) auf die folgenden Formen bringt:

[5] Siehe z. B. *E. Kamke*, Differentialgleichungen. Lösungsmethoden und

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{(1-x)\cdot P'(x)}{x\cdot P(x)}}{\frac{1}{x\cdot P(x)} - \frac{1}{p}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp}{dP} = \frac{\frac{1-x(P)}{P\cdot x(P)}}{\frac{1}{P\cdot x(P)} - \frac{1}{p}}.$$

Besonders bei Azeotropen muß man die dadurch bestimmten, nach x bzw. nach P bezifferten Funktionsleitern in zwei bis drei Maßstäben, etwa mit den Einheiten 1 cm, 10 cm und 100 cm entwerfen, um in der Nähe von x^+ bzw. von P^+ die Richtungen der Linienelemente hinlänglich genau ablesen zu können. Das *Heinrich*sche Verfahren hat den besonderen Vorzug, daß man jenen Bereich, in dem die Integralkurven verlaufen, von Konstruktionslinien freihalten kann, doch dürfte sich die für das Zeichnen der krummen Funktionsleiter erforderliche Arbeit nur dann lohnen, wenn man mehrere Integralkurven haben will. Hat man es aber nur auf eine einzige p-Kurve abgesehen, dann dürften die im folgenden beschriebenen Methoden zweckmäßiger sein.

Die Form

$$\frac{\frac{dp}{dx}}{p} = \frac{(1-x)\cdot P'(x)}{p - x\cdot P(x)}$$

der Gl. (1) liefert sofort die folgende Konstruktion des zu einem regulären Punkt $M(x, p)$ gehörigen Linienelementes. Die Horizontale durch den über M liegenden Punkt N der P-Kurve schneide $x = 1$ in Q (Abb. 6) und (OQ) die Vertikale durch M in R, dann ist: $SR : OS = VQ : OV$ oder $SR = x\cdot P(x)$, und daher auch dem Vorzeichen nach: $RM = p - x\cdot P$. Schneidet die Tangente der P-Kurve in N die Gerade $x = 1$ in T und ist U der Schnittpunkt von (MT) mit (OQ) und W der von (US) mit $x = 1$, dann ist zunächst: $QT = (1-x)\cdot P'(x)$ und daher

$$\frac{QT}{RM} = \frac{WT}{SM} = \frac{\frac{dp}{dx}}{p}.$$

Ist noch $OZ = VW$, dann ist das gesuchte Linienelement durch M parallel zu (ZT). Führt man diese Konstruktion auf Millimeterpapier aus, dann braucht man nur (OQ) wirklich zeichnen und die angegebenen Punkte bloß markieren. Der Punkt R beschreibt dabei, wenn $0 \leqq x \leqq 1$, die Kurve u, die man somit aus der P-Kurve leicht konstruieren kann.

Noch einfacher wird die analoge Konstruktion für die Gl. (2):

$$\frac{\frac{dp}{dP}}{p} = \frac{1-x(P)}{p - P\cdot x(P)},$$

Lösungen, I. Bd, 3. Aufl., S. 156, 160, Leipzig 1944, wo auch die Originalarbeiten angegeben sind.

da man insbesondere hier die Tangente an die x-Kurve nicht zu zeichnen hat. Der Punkt R und damit $RM = p - P \cdot x\,(P)$ ergeben sich wie vorher (Abb. 7). Schneiden sich (OQ) und (MV) in U und (US) und $P = 1$ in W, dann ist:

$$\frac{WV}{SM} = \frac{QV}{RM}, \qquad \text{also } WV = \frac{dp}{dP},$$

und somit das gesuchte Linienelement in M parallel (ZV). Auch hier hat man bei Benützung von Millimeterpapier nur (OQ) wirklich zu zeichnen.

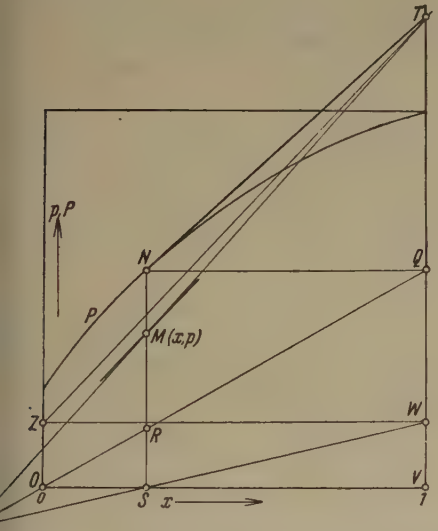


Abb. 6. Graphische Integration im x, p-Diagramm.

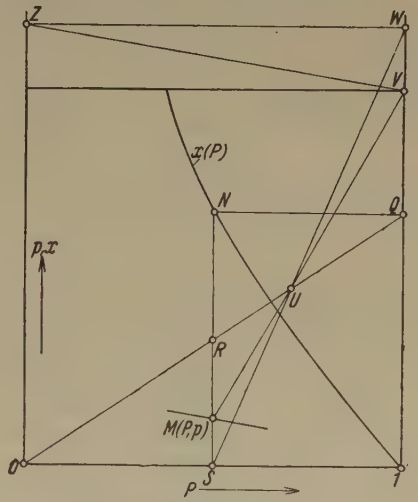


Abb. 7. Graphische Integration im P, p-Diagramm.

Die durch den Punkt $P = P_0$, $p = 0$ gehende p-Kurve, die nach (4) bei $P_0' > 0$ von ihm aus konstruiert werden kann, zeigt zu Beginn einen *nahezu geradlinigen* Verlauf, so daß sie leicht gezeichnet werden kann. Bei azeotropen Systemen besteht sie aus zwei ebenfalls nur *wenig gekrümmten* Bogenstücken, die im Punkte $P = 1$, $x = x^+$ fast mit einem Knick aneinanderstoßen. Die zeichnerische Bestimmung von $p\,(P)$ wird natürlich dort am unsichersten, wo sich $P\,(x)$ nur wenig ändert, also bei $x \sim x^+$, aber gerade dort ist $p\,(x)$ leicht zu zeichnen, sobald man P_+'' kennt, wozu man sich verschiedener Hilfsmittel bedienen kann[6]. Der Übergang von $p\,(x)$ zu $p\,(P)$ oder umgekehrt kann bei gegebenem $P\,(x)$ oder $x\,(P)$ graphisch durchgeführt werden, wobei man

[6] Vgl. z. B. *W. Meyer zur Capellen*, Mathematische Instrumente, S. 152ff.

aber bei Azeotropen auf die Zuordnung der einzelnen monotonen Teilstücke von $P(x)$ und $p(x)$ bzw. von $x(P)$ und $p(P)$ wohl zu achten hat. Wenn die Fehlerschranke für $P(x)$ genügend klein ist und somit der Wunsch nach einer größeren als durch graphische Verfahren erreichbaren Genauigkeit für $p(x)$ sinnvoll erscheint, kann man eine gezeichnete p-Kurve durch Iteration numerisch verbessern[7], es sollte aber vorher überhaupt einmal untersucht werden, wie sich die Fehler von $P(x)$ auf die Genauigkeit von $p(x)$ auswirken.

Leipzig. 1941. — *Fr. A. Willers*, Mathematische Instrumente, S. 88f. München und Berlin. 1943.

[7] *H. v. Sanden*, Praxis der Differentialgleichungen. Berlin. 1943.

Kristallchemische Untersuchungen in den Systemen Mn—As, V—Sb, Ti—Sb.

Von

H. Nowotny, R. Funk und J. Pesl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Febr. 1951.)

Das System Mn—As.

In einer mit Teil I bezeichneten Arbeit wurden röntgenographische Studien in diesem Paar von *H. Nowotny* und *F. Halla*[1] veröffentlicht. Vorliegende Untersuchungen stellen eine Ergänzung (Teil II) dar. In Porzellantiegeln, die von einem allseitig zugeschweißten Eisentiegel aufgenommen waren, erschmolzen wir Mn—As-Legierungen folgender Zusammensetzung: 42,0; 51,0; 59,5; 66,5; 72,5; 75,0; 80,0; 88,5; 91,5 Gew.-% Mn. Die Proben wurden anschließend 72 Stdn. bei 700° C geglüht und abgeschreckt. Eine größere Zahl von Proben legierten wir unter Schutzsalz im offenen Tiegel, darunter solche mit 64,8; 74,6; 81,5; 83,5 und 85,5 Gew.-% Mn. Die Röntgenogramme (Cr-K-Strahlung) bestätigen das Auftreten von Mn_2As (C 38-Typ) und von MnAs (B 8-Typ). In Übereinstimmung mit unserem früheren Ergebnis läßt sich letztgenannte Phase einwandfrei mit einer hexagonalen Zelle: $a = 3{,}71_6$ und $c = 5{,}70_4$ *k X . E* indizieren und nicht mit den von *K. Fylking*[2] angegebenen Gitterkonstanten für den verwandten B 31-Typ. Ungeklärt bleibt noch der Bereich zwischen MnAs und Mn_2As, in welchem linienreiche Diagramme auftreten, die allerdings mit jenen des B 8- bzw. B 31-Gitters nahe verwandt sind. Die Röntgenogramme der Legierungen zwischen 59,5 und 72,5% Mn enthalten neben den Interferenzen von Mn_2As noch Linien einer neuen Kristallart, deren vermutliche Zusammensetzung seinerzeit

---

[1] Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 322 (1937).

[2] Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **11**, Nr. 48 (1934).

mit Mn_3As angegeben wurde. Nach der Manganseite zu liegt dann ein heterogenes Gebiet dieser Phase mit Mangan-Mk. vor. Im getemperten Zustand tritt dieser Mischkristall sowohl in der α-Mn- wie in der γ-Mn-Struktur auf, während nach Abschrecken aus der Schmelze bei einer Probe mit 91,5% Mn auch die β-Modifikation erscheint. Eine genaue Bestimmung der Umwandlungslinien haben wir wegen der Art der Herstellung der Proben nicht angestrebt, da infolge Sublimation und nachfolgender Kondensation des Arsens leicht Konzentrationsverschiebungen eintreten können.

Die Phase Mn_3As. In den verschiedenen Legierungen wurde nach Einkristallen gesucht und es konnte eine brauchbare Partikel von blättchenförmigem Habitus in einer Legierung mit 72,5% Mn gefunden werden. Um ein gutes Wachstum der Kristalle zu erzielen, ließen wir die Schmelzen von 1100 bis 700° C ganz langsam und erschütterungsfrei abkühlen. Die metallisch glänzenden Einkristalle wurden um [001] (senkrecht zur Blättchenebene) und um [430] gedreht. Sämtliche Aufnahmen lassen sich mit Hilfe einer tetragonalen, quadratischen Form, entsprechend den Gitterkonstanten:

$$a = 3{,}780_8\ kX \cdot E.,$$

$$c = 16{,}2_6 \text{ und } c/a = 4{,}29_8$$

indizieren. Eine *Laue*-Aufnahme senkrecht zur (001)-Ebene zeigte Holoedrie, jedoch eine ganz geringfügige Abweichung von der vierzahligen Symmetrie, so daß hier eine pseudotetragonale, orthorhombische Zelle vorliegt. Als Zahl der Formelgewichte (Mn_3As) ergibt sich $Z = 4$. Die Auslöschungen sind: ($hk0$) nur mit $h + k = 2n$ und (001) mit $l = 2n$, doch sind die ungeraden (001) in dem hier charakteristischen Raumsystem D_{2h}^{13} nur zufällig ausgelöscht. Als Leitprinzip für die Strukturbestimmung diente diese Tatsache sowie die große Ähnlichkeit zwischen den Diagrammen von Mn_3As und Mn_2As — beide praktisch tetragonal mit fast gleicher a-Achse. Übernimmt man daher die Anordnung von Mn_2As und wiederholt sie in der c-Achse, indem die zweite Gruppe um $^1/_2\,00$ verschoben wird, so stimmt nicht nur Packungsdichte mit 12 Mn- und 4 As-Atomen überein, sondern man erhält so die zufälligen ungeraden (001)-Auslöschungen. Die Punktlagen 2a) und 2b) der Raumgruppe D_{2h}^{13} sind besetzt mit: Mn I: $z = 0{,}193_5$, Mn II: $z = -0{,}193_5$, Mn III: $z = -0{,}434_5$, As I: $z = 0{,}409$, alle in 2a) und Mn IV: $z = 0{,}306_5$, Mn V: $z = -0{,}306_5$, Mn VI: $z = -0{,}065_5$, As II: $z = 0{,}091$, alle in 2b). Insgesamt 10 Mn- und 2 As-Atome könnte man demnach auch in den Punktlagen 4f) und 2c) der tetragonalen Raumgruppe D_{4h}^7 (Mn_2As) unterbringen, so daß die nahe Verwandtschaft zur höheren Symmetrie auch hier offenbar wird. Das rhombische Raumsystem ist eine Untergruppe von D_{4h}^7. Zu den Parametern gelangten wir einerseits auf

Grund der Atomanordnung in Mn_2As, andrerseits aus einer *Patterson*-Analyse entlang der *c*-Achse, wobei wir zu diesem Zwecke eine genaue Intensitätsbestimmung der (001)-Reflexe vornahmen. Wie Abb. 1 erkennen läßt, liegen die Schwerpunktsabstände der Belegung bei $^1/_9$ und $^1/_5$.

Mit den oben angegebenen Parametern kommen wir zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Tabelle 1 und 2). Zu berücksichtigen ist dabei, daß der ausgeprägt blättchenförmige Habitus eine merkliche Überhöhung der geraden (001)-Reflexe bewirkt. Verschiedene andere Anordnungen, die

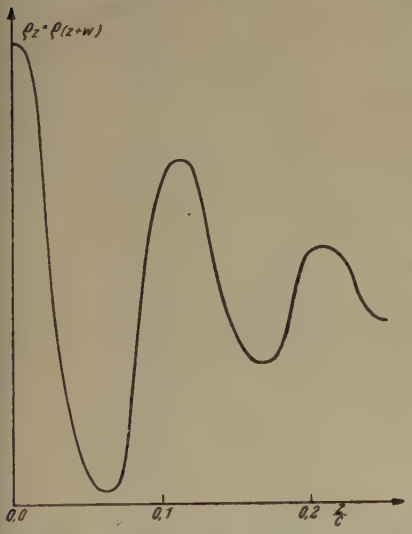


Abb. 1. Ergebnis der *Patterson*-Analyse in Richtung der *c*-Achse.

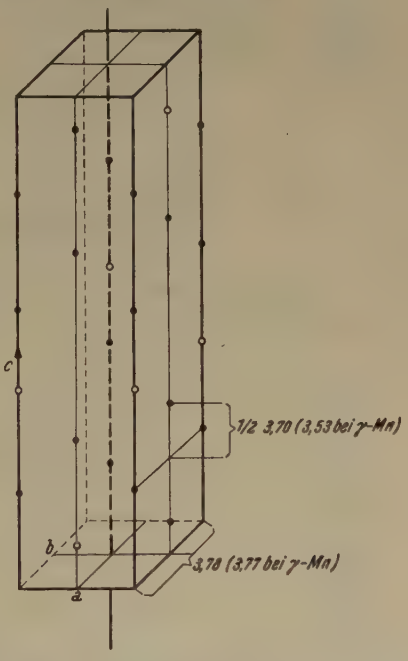


Abb. 2. Elementarzelle von Mn_3As; die Atome auf den beiden rückwärtigen Flächen sind nicht eingezeichnet.

gerechnet wurden, führten durchwegs zu Widersprüchen, insbesondere zeigte es sich, daß eine Parameteränderung zugunsten eines größeren Mn—As- und kleineren Mn—Mn-Abstandes nicht möglich ist. Obiger Strukturvorschlag kann daher als weitgehend gesichert angesehen werden.

Die kürzesten interatomaren Abstände sind:

$$\text{Mn—Mn} = 2{,}64 \text{ Å},$$

$$\text{Mn—As} = 2{,}52 \text{ Å},$$

während man als Mittelwerte: 2,71 und 2,60 Å findet. Bemerkenswert ist auch in diesem Fall die Feststellung, daß bei den metallreichen Phasen, die sich zwischen Übergangsmetallen und mittelgroßen Metalloiden

Tabelle 1. Intensitätsberechnung einer DK-Aufnahme von Mn_3As um [001] gedreht; Cr—K-Strahlung.

Äquator			1. Schichtlinie			2. Schichtlinie		
Index	Int. ber.	Int. gesch.	Index	Int. ber.	Int. gesch.	Index	Int. ber.	Int. gesch.
(110)	0,0	—	(101)	0,5	ss	(102)	0,8	ss
(200)	41,0	mst	(011)			(012)		
(020)			(111)	6,1	mst	(112)	0,0	—
(220)	32,0	st	(201)	0,0	—	(202)	0,0	—
(310)	0,0	—	(021)			(022)		
(130)			(211)	0,2	ss	(212)	0,5	s
			(121)			(122)		
			(221)	0,0	—	(222)	0,0	—
			(301)	0,2	ss	(302)	0,35	ss
			(031)			(032)		
			(311)	14,8	st	(312)	0,0	—
			(131)			(132)		

3. Schichtlinie			4. Schichtlinie			5. Schichtlinie		
(103)	0,5	ss	(104)	0,0	—	(105)	0,5	ss
(013)			(014)			(015)		
(113)	13,9	st	(114)	0,0	—	(115)	41,9	sst
(203)	0,0	—	(204)	0,9	ss	(205)	0,0	—
(023)			(024)			(025)		
(213)	0,3	s	(214)	0,0	—	(215)	0,4	ss
(123)			(124)			(125)		
(223)	0,0	—	(224)	1,2	s	(225)	0,0	—
(303)	0,35	s	(304)	0,0	—			
(033)			(034)					

bilden, ein für Einlagerungsstrukturen gültiges Bauprinzip zu bestehen scheint. Derartige Überlegungen wurden bereits früher von *H. Nowotny* und *O. Åarstad*[3] gemacht. Für gleiche Koordinationszahl müßte der Radius von Arsen größer als jener von Mangan sein[4], wie es auch der Gitteraufweitung bei β- und γ-Mangan entspricht (bis 6,36 bzw. 3,78 und 3,56 Å). Als eine Art Trägergitter zeichnet sich hier unmittelbar die Zelle von γ-Mangan ab, wobei die a-Achse von Mn_3As und γ-Mangan-Mk. vollkommen gleich ist, während — wie aus Abb. 2 ersichtlich — der Abstand in der c-Richtung von 3,53 auf 3,70 Å anwächst. Damit kann man auch sofort die Spaltbarkeit parallel zu (001) verstehen. Die Betrachtung ist ganz ähnlich jener beim C 38-Typ, wo wir von der um 45°

[3] Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 461 (1938).

[4] Vgl. *F. Laves* in *J. D'Ans, E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag. 1943.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mn_3As und Intensitätsberechnung; Cr—K-Strahlung[5].

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	Int. ber.	Int. gesch.
(001)	4,95	nicht beob.	0,0	—
(002)	20	nicht beob.	16,2	—
(003)	44,5	—	0,0	—
(004)	79	77	14,6	ss
(101)	97	—	6,6	—
(011)			0,0	
(102)	112	110	0,0	sss
(012)			10,8	
(005)	123,5	—	0,0	—
(103)	136	—	5,8	—
(013)			0,0	
(104)	171	—	0,0	—
(014)			0,0	
(006)	178	177	14,2	s
(110)	183	—	0,0	—
(111)	188	193	55,7	ss
(112)	203	—	0,0	—
(105)	215	—	3,8	ss *K*
(015)			0,0	
(113)	227,5	226	113,2	m
(007)	242,5	—	0,0	—
(114)	262	—	0,0	—
(106)	270	263	0,0	s
(016)			11,6	
(115)	306,5	306	268,5	sst
(008)	316	315	45,4	m
(107)	334	332	13,9	sss
(017)			0,0	
(116)	361	—	0,0	—
(200)	366	364	143,1	st *K*
(201)	371	—	0,0	—
(021)			0,0	
(202)	386	—	0,4	—
(022)			0,4	
(009)	401	—	0,0	—
(108)	408	410	0,0	sss
(018)			9,0	
(203)	411	—	0,0	—
(023)			0,0	
(117)	425,5	—	4,8	—
(204)	445	—	2,2	—
(024)			2,2	
(211)	463	—	0,0	—
(121)			1,3	

[5] Auf der Aufnahme waren noch einige Linien der benachbarten Phase Mn_2As; die Koinzidenzen mit Reflexen dieser Verbindung sind mit *K* bezeichnet.

Index	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \sin^2\Theta$ gef.	Int. ber.	Int. gesch.
(212)	478	—	2,7	—
(122)			0,0	
(205)	489	—	0,0	—
(025)			0,0	
(109)	493	496	5,4	ms
(019)			0,0	
(0010)	495	—	13,5	
(118)	499	—	0,0	—
(213)	502	—	0,0	—
(123)			1,8	
(214)	537	—	0,0	—
(124)			0,0	
(206)	544	541	5,4	ss
(026)			5,4	
(215)	581	—	0,0	—
(125)			1,8	
(119)	584	—	0,3	—
(1010)	587	—	0,0	—
(0110)			0,0	
(0011)	604	—	0,0	—
(207)	608	—	0,0	—
(027)			0,0	
(216)	636	636	8,2	sss
(126)			0,0	
(1110)	678	—	0,0	—
(208)	682	685	42,5	mst
(028)			42,5	
(1011)	696	695	3,8	s
(0111)			0,0	
(217)	700		0,0	
(127)			13,6	
(0012)	713	—	0,7	—
(220)	732	733	85,0	st K
(221)	737	—	0,0	—
(222)	757	—	0,5	—
(209)	767	—	0,0	—
(029)			0,0	
(218)	774	778	14,1	ss
(128)			0,0	
(223)	777	—	0,0	—
(1111)	787	—	0,4	—
(1012)	805	809	0,0	ss
(0112)			14,1	
(224)	811	—	4,2	—
(301)	830	—	0,7	—
(031)			0,0	
(0013)	837	—	0,0	—
(302)	845	850	0,0	ss
(032)			16,4	
(225)	855	—	0,0	—

Index	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	$10^3 \sin^2\Theta$ gef.	Int. ber.	Int. gesch.
(219)	859	863	0,0	st *K*
(129)			7,3	
(2010)	861		69,0	
(0210)				
(303)	869	—	1,2	—
(033)			0,0	
(1112)	896	—	0,0	—
(304)	904	—	0,0	—
(034)			0,0	
(226)	910	912	16,8	sss
(310)	917	—	0,0	—
(130)			0,0	
(311)	922	922	31,5	s
(131)			31,5	
(1013)	929	933	36,5	ss
(0113)			0,0	
(312)	938	—	0,0	—
(132)			0,0	
(305)	948	—	2,0	—
(035)			0,0	
(2110)	953	—	0,0	—
(1210)			0,0	
(313)	961	960	85,0	st
(133)			85,0	
(2011)	970	—	0,0	—
(0211)			0,0	
(0014)	970	—	0,0	—
(227)	979	—	0,0	—
(314)	996	—	0,0	—
(134)			0,0	

gedrehten Trägerzelle ausgegangen sind. In beiden Fällen besteht eine leichte Spaltbarkeit in (001).

Die analogen Systeme: V—As und Ti—As weisen ebenfalls mehrere intermetallische Phasen auf; die Analyse der linienreichen Röntgenogramme steht aber noch aus.

Das System V—Sb.

Die Herstellung dieser Legierungen mit Gehalten von 17,3; 29,5; 38,6; 45,5; 55,7 Gew.% V erfolge in abgeschlossenen Pythagorasröhrchen. Wegen der zum Teil erheblichen Reaktionsträgheit mußten aber solche Legierungen mehrfach wiederholt und allmählich über Vorlegierungen erschmolzen werden. Es erwies sich als notwendig, die Proben über 1 Std. bei Temperaturen zwischen 1500 und 1600° C zu halten. Eine Temperatur bei 600° C verändert den Zustand der Legierungen nicht. Eindeutig erfaßbar war bisher nur die Sb-reichere Seite, wo wir erstens

Tabelle 3. Pulveraufnahme von VSb_2 mit Intensitätsberechnung; Cu—K_α-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(002)	75,1	75,12	s	8,5
(211)	88,4	88,18	sst	50,5
(112)	102,8	102,88	s	8,6
(220)	111,4	111,04	ss—sss	2,0
(202)	130,8	130,64	st	9,5 *K*
(310)	138,5	138,8	m	11,5 *K*
(222)	—	186,16	—	0,0
(321)	201,9	199,22	sss	0,52
(312)	213,2	213,92	ss	2,54 *K*
(400)	223,3	222,08	ss	1,15
(213)	238,7	238,42	mst	10,5 *K*
(330)	248,5	249,84	ss	3,02
(411)	254,5	254,74	m	6,1 *K*
(420)	277,7	277,6	sss	1,46
(402)	297,4	297,2	mst	4,52 *K*
(004)		300,48		2,13
(332)	324,9	324,96	m	7,05 *K*
(114)	—	328,24	—	0,05
(323)	347,2	349,46	sss	0,2 *K*
(422)	355,5	352,72	sss	0,05
(204)		356,0		0,2
(510)	—	360,88	—	0,014
(431)	—	365,78	—	0,11
(413)	404,6	404,98	s	2,8
(224)	411,5	411,52	sss	0,5
(521)	421,8	421,3	st	5,32 *K*
(512)	439,1	436,0	m	0,7 *K*
(314)		439,28		3,5
(440)	446,0	444,16	sss	0,7
(530)	472,1	471,92	ss	0,6 *K*
(600)	500,0	499,68	ss	1,8 *K*
(433)	—	516,02	—	0,0
(442)	522,7	519,28	ss	0,2
(404)		522,56		0,6
(611)	538,4	532,34	s *d*	0,4
(215)		538,9		3,0
(532)	—	547,04	—	0,0
(334)	550,5	550,32	s	1,7 *K*
(620)	—	555,2	—	0,1
(523)	571,3	571,74	st	4,0 *K*
(602)		574,8		1,4
(424)	578,2	578,08	ss	1,0
(541)	588,5	587,86	ms	2,3 *K*
(622)	630,1	630,32	ss	1,6 *K*
(631)	—	643,38	—	0,0
(325)	648,7	649,54	ss	0,1 *K*
(514)	—	661,36	—	0,0

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(006)	679,2	676,08	ss *d*	0,4
(613)		682,58		0,4
(710)	—	694,0	—	0,1
(550)	—	694,0	—	0,0
(116)	703,4	703,84	ss	0,6
(415)		705,46		1,9
(640)	720,8	721,76	sss	0,5
(206)	731,6	731,6	ss	0,9 *K*
(543)	737,8	738,1	s—ss	2,6
(444)	745,5	744,64	sss	1,1
(721)	754,5	754,42	ss	1,7
(712)	769,4	769,12	ms	2,1 *K*
(552)		769,12		0,2
(534)	772,3	772,4	sss	1,0
(226)	—	787,12	—	0,0
(633)	—	793,62	—	0,0
(642)	795,3—805,1	796,88	mst *d*	3,8
(604)		800,16		3,6
(730)		805,04		2,6
(316)	814,0	814,88	sss	0,7
(435)		816,5		0,08
(624)	—	855,68	—	0,25
(651)	865,7	865,46	sss	0,7
(525)	871,6	872,02	ms	5,5
(732)	879,6	880,16	ss	2,5
(800)	890,8	888,28	s *d*	0,0 *K*
(406)	898,3	898,16	ss	2,9
(723)	904,5	904,66	ss	2,6
(811)	920,3	920,98	mst *d*	6,1 *K*
(741)		920,98		1,8
(336)	924,9	925,82	ms	5,4
(820)	—	943,84	—	0,25
(426)	—	953,86	—	0,1
(802)	962,9	963,4	sss	0,5
$(615)\alpha_1$	983,0	983,06	mst *d*	1,4 *K*
$(615)\alpha_2$		989,62		11,4

keine röntgenographisch merkbare Löslichkeit von Vanadin in Antimon beobachteten und die erwartete Phase VSb_2 mit C 16-Typ in Analogie mit dem Befund bei Ti—Sb[6] fanden. Die Natur der anderen noch vorhandenen Kristallarten ist einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Die Phase VSb_2. Die Auswertung einer Pulveraufnahme von VSb_2 — die Legierung enthielt daneben noch etwas einer anderen Phase — geht aus der Tabelle 3 hervor. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 6{,}54_2\ k\,X \cdot E.,$$
$$c = 5{,}62_4\ k\,X \cdot E. \text{ und } c/a = 0{,}859_7.$$

[6] *H. Nowotny* und *J. Pesl*, Mh. Chem. 82, 336, 344 (1951).

Die errechnete Röntgendichte ist mit 8,13 g/ccm erstaunlich hoch und gibt wieder einen Hinweis auf einen Aufbau gemäß einer dichten Auffüllung von Lückenplätzen. Mit einem Idealparameter $x = 0{,}158$ ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten eine vollständige. Danach muß bei VSb_2 für die Sb-Atome eine Paarbildung angenommen werden, weil die Abstände zu den anderen Sb-Atomen (die dann die Ausbildung der hexagonalen Waben, wie z. B. bei $MnSn_2$, ergeben würden) merklich größer sind. Als kürzeste interatomare Abstände errechnet man:

$$\text{V—V} = 2{,}81 \text{ Å},$$
$$\text{V—Sb} = 2{,}83 \text{ Å},$$
$$\text{Sb—Sb} = 2{,}92 \text{ Å},$$
$$(\text{Sb—Sb} = 3{,}29 \text{ Å}).$$

Der C 16-Typ tritt am häufigsten bei Kombinationen zwischen einem Übergangsmetall A und einem Metall zweiter Art B gemäß einer Formel AB_2 auf. Bekannt sind Digermanide, Distannide und Diplumbide[7]. Mit den neuen Vertretern $TiSb_2$ und VSb_2 wird der Existenzbereich des C 16-Typs noch weiter ausgedehnt. Man sieht unmittelbar, daß das größere B_2-Molekül auch einen größeren A-Partner benötigt. Das treffen wir auch an, wenn wir etwa an die Diplumbide von Pd oder Au denken[8]. Zusammen mit dem Dialuminid wie $CuAl_2$ vermögen daher B-Metalle bzw. Halbmetalle der 3., 4. und 5. Nebenreihe diese Struktur zu stabilisieren. Interessant ist hier noch der Vergleich von C 16- mit C 2-Vertretern — auf den engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Strukturen wurde bereits mehrfach aufmerksam gemacht —, da die B-Partner in Phasen mit C 2-Struktur vorzugsweise aus der 5. und 6. Nebenreihe stammen.

Das System: Ti—Sb[5].

In den titanreichen Legierungen konnten wir bei 61,0 Gew.-% Ti eine fast homogene Kristallart ermitteln, deren Struktur isotyp mit dem DO_{19}-Gitter ist. Da die Zusammensetzung mit etwa Ti_4Sb von der für diesen Typ charakteristischen abweicht, haben wir einen ganz ähnlichen Aufbau wie bei Ti_4Pb[5] anzunehmen. Damit ergibt sich für den Idealparameter eine vollkommene Übereinstimmung in den Intensitäten einer Pulveraufnahme (Tabelle 4). Die hexagonal dichte Packung zeigt eine Überstruktur nach $2a'$ mit den Gitterkonstanten:

$$a = 2\,a' = 5{,}946\; k\,X \cdot E.,$$
$$c = 4{,}798\; k\,X \cdot E. \text{ und } c/a' = 1{,}614.$$

[7] Vgl. *H. Nowotny* in *W. Klemm*, FIAT-Berichte: Anorganische Chemie, Bd. 26.

[8] *H. I. Wallbaum*, Z. Metallkunde **35**, 218 (1943).

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ti_4Sb mit Intensitätsberechnung; Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
β $(10\bar{1}1)$	35,1	—	ssss	—
$(10\bar{1}1)$	48,7	48,2	ms	63,2
β $(11\bar{2}0)$	54,5	—	ssss	—
$(11\bar{2}0)$	67,9	67,2	ss	26,9
β $(20\bar{2}0)$	73,2	—	ss	—
$(20\bar{2}0)$	89,4	89,6	ms	74,2
β $(20\bar{2}1)$	93,9	—	ms	—
(0002)	103,9	103,2	ms	87,4
$(20\bar{2}1)$	115,3	115,4	sst	335,0
$(10\bar{1}2)$	121,5	125,6	sss	5,9
β $(21\bar{3}1)$	144,0	—	ssss	—
$(21\bar{3}0)$	156,5	156,8	sss	4,43 *K*
$(11\bar{2}2)$	170,7	170,4	ss	14,4
$(21\bar{3}1)$	177,3—182,6	182,6	ms *d*	20,0 *K*
$(20\bar{2}2)$	192,8	192,8	m	47,7
$(30\bar{3}0)$	201,9	201,6	sss	5,6
β $(22\bar{4}0)$	219,7	—	ss	—
$(30\bar{3}1)$	227,7	227,4	ssss	0 *K*
$(10\bar{1}3)$	254,5	254,6	sss	6,15
$(21\bar{3}2)$	260,7	260,6	ssss	3,7
$(22\bar{4}0)$	269,1	268,8	mst	53,5 *K*
$(31\bar{4}0)$	—	291,2	—	1,495
$(30\bar{3}2)$	304,6	304,8	sss	5,5
$(31\bar{4}1)$	314,3	317,0	ss	7,93 *K*
$(20\bar{2}3)$	321,6	321,8	mst	58,1
$(40\bar{4}0)$	358,0	358,4	sss	8,0
$(22\bar{4}2)$	372,3	372,0	mst	59,5
$(40\bar{4}1)$	384,1	384,2	ms	42,8
$(21\bar{3}3)$	389,2	389,0	sss	5,46
$(31\bar{4}2)$	—	394,4	—	1,82
(0004)	412,3	412,8	sss	8,39
$(32\bar{5}0)$	—	425,6	—	0,83
$(30\bar{3}3)$ / $(10\bar{1}4)$	433,9	433,8 / 435,2	sss	0 *K* / 0,802
$(32\bar{5}1)$	446,8	451,4	sss	4,54
$(40\bar{4}2)$	461,6	461,6	ss	10,6
$(41\bar{5}0)$	—	470,4	—	2,88
$(11\bar{2}4)$	—	480,0	—	2,8
$(41\bar{5}1)$	—	496,2	—	0

Index	$10^3 \sin^2\Theta$ gef.	$10^3 \sin^2\Theta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
$(20\bar{2}4)$	503,5	502,4	ss	9,6
$(31\bar{4}3)$ }	526,2	{ 523,4 }	sss *d*	{ 3,96
$(32\bar{5}2)$ }		{ 528,8 }		{ 1,32
β $(42\bar{6}1)$	538,4	—	ssss	—
$(50\bar{5}0)$	—	560,0	—	0,322
$(21\bar{3}4)$ }	569,6	{ 569,6 }	sss	{ 1,27
$(41\bar{5}2)$ }		{ 573,6 }		{ 5,05
$(50\bar{5}1)$	—	585,8	—	1,9
$(40\bar{4}3)$	590,3	590,6	ms	25,6
$(33\bar{6}0)$	—	604,8	—	1,24
$(30\bar{3}4)$	—	614,4	—	2,4
$(42\bar{6}0)$	627,7	627,2	ss	8,55
$(42\bar{6}1)$ }	652,8	{ 653,0 }	mst *d*	{ 50,6
$(32\bar{5}3)$ }		{ 657,8 }		{ 3,76
$(50\bar{5}2)$	—	663,2	—	0,626
$(10\bar{1}5)$	—	667,4	—	1,88
$(22\bar{4}4)$	681,6	681,6	m	34,0
$(51\bar{6}0)$	—	694,4	—	0,636
$(41\bar{5}3)$ }	703,4	{ 702,6 }	ss *d*	{ 0
$(31\bar{4}4)$ }		{ 704,0 }		{ 1,3 *K*
$(33\bar{6}2)$	—	708,0	—	2,56
$(51\bar{6}1)$	720,8	720,2	ssss	3,9
$(42\bar{6}2)$	730,1	730,4	s	17,7
$(20\bar{2}5)$	734,7	734,6	ms	26,9
$(40\bar{4}4)$	772,3	771,2	ss	9,23
$(50\bar{5}3)$	—	792,2	—	2,18
$(51\bar{6}2)$	—	797,6	—	1,47
$(21\bar{3}5)$	802,3	801,8	sss	4,48
$(60\bar{6}0)$	806,5	806,4	s	19,9
$(43\bar{7}0)$	—	828,8	—	0,786
$(60\bar{6}1)$	—	832,2	—	0
$(32\bar{5}4)$	—	838,4	—	1,68
$(30\bar{3}5)$	—	846,6	—	0
$(43\bar{7}1)$ }	858,5—862,1	{ 854,6 }	st *d*	{ 5,07
$(42\bar{6}3)$ }		{ 859,4 }		{ 69,4
$(52\bar{7}0)$	873,9	873,6	ssss	3,66
$(41\bar{5}4)$	885,3	883,2	ss	7,65
$(52\bar{7}1)$	—	899,4	—	0
$(60\bar{6}2)$	908,6	909,6	m	56,2
$(51\bar{6}3)$ }	926,8	{ 926,6 }	s d	{ 7,22
(0006) }		{ 928,8 }		{ 10,5

Die Atome verteilen sich entsprechend $Ti_3(Ti_{0.2}Sb_{0.8})$ über die Plätze. Die berechnete Röntgendichte ist 5,66 g/ccm. Die interatomaren Abstände findet man mit 2,95 bzw. 2,97 Å um etwa 1% größer als im reinen Titangitter.

Zusammenfassung.

Im System Mn—As wurde die Struktur der Phase Mn_3As bestimmt. Sie kristallisiert in einem eigenen Typ, der eng in Beziehung zum Gitter von Mn_2As steht. Die Elementarzelle von Mn_3As ist pseudotetragonal orthorhombisch mit den Achsen: $a = b = 3{,}780$ und $c = 16{,}2_6$ $k\,X \cdot E$. Im charakteristischen Raumsystem $D_{2h}{}^{13}$ werden die Parameter ermittelt. Auf die strukturellen Zusammenhänge zwischen der Zelle von γ-Mn, Mn_3As und Mn_2As wird hingewiesen; die Bauprinzipien bei solchen Gittern werden erörtert.

Im System V—Sb wurde die zu $TiSb_2$ isotype Verbindung VSb_2 mit C 16-Struktur gefunden. Überraschend ist die hohe Dichte dieser Kristallarten. Die Achsen der Elementarzelle sind: $a = 6{,}54_2$ und $c = 5{,}62_4$ $k\,X \cdot E$. Der Bereich der C 16-Strukturen erfährt damit bezüglich des B-Partners eine Erweiterung. Die sich daraus ergebenden Folgerungen werden besprochen.

Im System Ti—Sb wird das Bestehen der Phase Ti_4Sb nachgewiesen, die gemäß einer Formulierung $Ti_3(Ti_{0.2}Sb_{0.8})$ im DO_{19}-Typ kristallisiert.

Über ein Antigen von Brucella abortus Bang.

(3. Mitteilung[1].)

Von

L. Schmid, H. Michl und G. Zwettler.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Als Ausgangsmaterial diente, wie in allen bisherigen Versuchen, wieder der Hitzeextrakt. Seine Überlegenheit gegenüber anderen Darstellungsmethoden eines Antigens ergibt sich aus folgendem:

1. Er ist vollantigen wirksam.
2. Die einzelnen Bausteine werden nicht so weit destruktiv verändert, wie bei einer autolytischen Aufbereitung.
3. Der Hitzeextrakt ist wasserlöslich.
4. Die Darstellung ist ohne komplizierte Methoden verhältnismäßig leicht reproduzierbar.
5. Das Antigen hat keinen Eiweißcharakter mehr, denn durch die Warmwasserbehandlung war das Eiweiß der Zelleiber infolge Koagulation abzutrennen.

Im Hinblick auf die geringe Menge Ausgangsmaterial mußte auch im folgenden — ganz analog wie bei der Untersuchung der Kohlehydrate[2] — versucht werden, zunächst mit Hilfe von Farbreaktionen möglichst viele Bestandteile zu erkennen. So zeigte

1. die Ninhydrinreaktion einen stark positiven Verlauf.
2. Die *Biuretreaktion* wurde mit Rücksicht auf die Blaufärbung, die die vorhandenen Kohlehydrate mit den Cupriionen in der alkalischen Lösung ergeben, in der von *Pickering* modifizierten Form[3] mit Nickel-

---

[1] 2. Mitt., Mh. Chem. **82**, 271 (1951).

[2] *L. Schmid, H. Michl* und *G. Zwettler*, Mh. Chem. **81**, 198 (1950).

[3] *I. W. Pickering*, J. physiol. Chem. **14**, 354 (1893). — *H. Schiff*, Liebigs Ann. Chem. **299**, 261 (1898).

salzen durchgeführt. Ihr eindeutig positiver Verlauf ließ an dem Vorhandensein von Peptidbindungen keinen Zweifel.

3. Reaktion nach *Sakaguchi*[4]: Mit ihrer Hilfe wurde Arginin qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Zum Zwecke der quantitativen Auswertung wurde das gesamte sichtbare Spektrum ausgemessen — Abb. 1 zeigt dieses für eine Konzentration von 54,3 γ/ml Antigen — und mit reinem Arginin als Testsubstanz verglichen. Bemerkt sei noch, daß durch gesonderte Versuche nachgewiesen wurde, daß Pentosen, Hexosen und Purinbasen, besonders Adenin auch bei 10fachem Überschuß die Reaktion nicht stören. Für die quantitative Auswertung ist ferner die Verwendung einer definierten Hypobromitlösung wesentlich; manche in der Literatur anzutreffenden Unstimmigkeiten sind sicher zum Teil darauf zurückzuführen, daß dem Alter der verwendeten Hypobromitlösung zu wenig Beachtung geschenkt wurde.

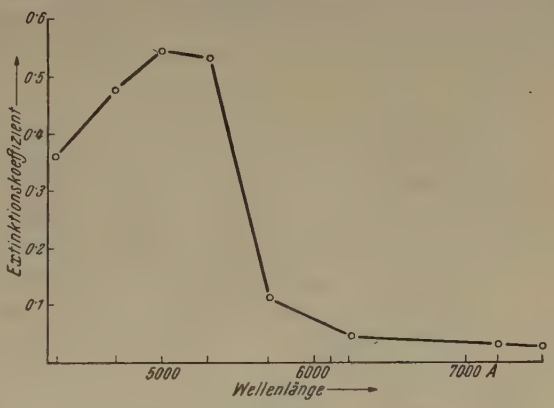


Abb. 1.

4. *Histidin* wurde durch die Reaktion nach *Kapeller* und *Adler*[5] eindeutig erkannt. Für die quantitative Bestimmung diente aber die empfindlichere Reaktion nach *Hanke* und *Köβler*[6]. Daß die Reaktion nicht auch durch ev. vorhandenes Tyrosin beeinflußt worden war, ließ sich durch die Reaktion nach *Totani*[7] ausschließen.

5. Auf *Tryptophan* wurde nach *Adamkiewitsch-Hopkins*[8], *Fürth*[9] und *Rosenthaler*[10] geprüft. Die Reaktion fiel so schwach positiv aus, daß die Existenz von Tryptophan als Antigenbaustein angezweifelt werden muß. Auch andere Gründe — siehe weiter unten — machen es wahrscheinlich,

---

[4] *S. Sakaguchi*, J. Biochemistry Japan **5**, 25 (1925). — *L. E. Thomas, J. K. Ingalls* und *J. M. Luck*, J. biol. Chemistry **129**, 263 (1939).

[5] *R. Kapeller-Adler*, Biochem. Z. **264**, 131 (1933).

[6] *M. T. Hanke* und *K. K. Koessler*, J. biol. Chemistry **39**, 497 (1919); **43**, 521 (1920).

[7] *G. Totani*, Biochemic. J. **9**, 385 (1915).

[8] *A. Adamkiewicz* und *F. G. Hopkins*, mod. nach *H. Fasal*, Biochem. Z. **44**, 392 (1912).

[9] *O. Fürth* und Mitarbeiter, Biochem. Z. **109**, 103, 124 (1920).

[10] *L. Rosenthaler*, Apother-Ztg. **22**, 678; Chem. Zbl. **1907 II**, 946.

daß man es mit geringen Verunreinigungen zu tun hatte, auf die die so empfindlichen Tryptophanreaktionen ansprechen.

Im Zusammenhang mit den Tryptophanproben sei auf den Befund von *Pennel* und *Huddleson*[11] hingewiesen, die für ihr Bang-antigen einen Tryptophangehalt von 9,47% angeben. Diese Werte wurden nach der Methode von *Gortner* und *Holm*[12] erhalten, die den unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Huminstickstoff als Tryptophanstickstoff in Rechnung stellt. Diese Methode scheint jedoch bei Brucellenantigenen nicht statthaft, da wegen der Anwesenheit von Kohlehydraten die Hexonbasen und die Purine an der Huminbildung beteiligt sind. Mög-

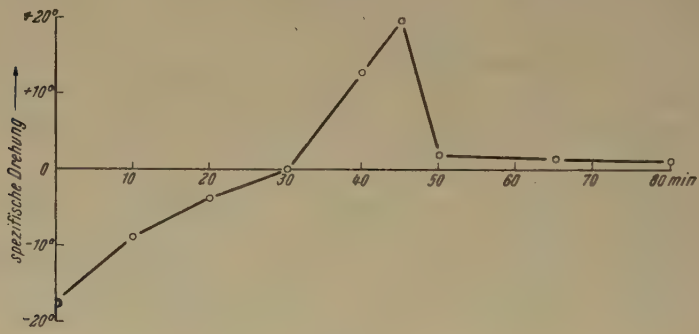


Abb. 2.

licherweise ist der letztere Umstand der Grund für die Beobachtung von *Pennel* und *Huddleson*. Daß auch in deren Antigen weit weniger Tryptophan vorhanden sein mußte, als sie aus dem Huminstickstoffgehalt schlossen, beweist der schwache Ausfall der Reaktion nach *Rosenthaler*, wie ihn obige Autoren beschreiben.

6. *Cystin* oder ein anderer schwefelhaltiger Baustein konnte nicht enthalten sein, da das Antigen keinen Schwefel enthält.

7. Farbreaktionen auf Kreatin, Kreatinin[13], Oxyprolin[14] und Tyrosin[15] waren durchwegs negativ.

Mehr war durch Anwendung von Farbreaktionen allein nicht zu ermitteln.

[11] *R. P. Pennel* und *F. I. Huddleson*, Techn. Bull. 156 of agricultural station (1938).

[12] *R. A. Gortner* und *G. E. Holm*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2494 (1917).

[13] *Th. Weyl* nach *E. Salkowski*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **9**, 127 (1884).

[14] *K. Lang*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **219**, 148 (1933). — *E. Waldschmidt-Leitz* und *S. Akabori*, ebenda **224**, 187 (1934).

[15] *G. Denigés*, C. R. Acad. Sci. Paris **130**, 583 (1900). — *H. Pauly*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **94**, 284 (1915).

Eine Möglichkeit, weiterzukommen, bestand darin, das Antigen zu hydrolysieren und im Hydrolysat durch Fällungsreaktionen Identifizierungen zu erreichen. Im Zusammenhang damit tauchte die Frage nach den günstigsten Hydrolysebedingungen auf. Das Antigen mußte ja einerseits vollständig durchhydrolysiert werden, anderseits durfte man mit Rücksicht auf die Purine und die Huminbildung keine zu energischen Bedingungen anwenden.

Der Hydrolysenverlauf wurde durch Bestimmung des Humin- und Puringehaltes verfolgt. Ferner wurde der Verlauf der spezifischen Drehung mit fortschreitender Hydrolyse beobachtet, wie Abb. 2 für 4gewichts-%ige Schwefelsäure zeigt.

Die Kurve läßt erkennen, daß bereits nach 50 Min. Hydrolysendauer eine annähernde Konstanz der Drehung erreicht ist. Auffällig ist der steile Abfall vom Maximum, für den keine Deutung gegeben werden soll.

Die Zerlegung der Hydrolysate in Einzelfraktionen erfolgte in Anlehnung an den von *Kossel*[16] angegebenen Gang, allerdings mit der Einschränkung, daß bei unseren Versuchen nur mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ der von *Kossel* verwendeten Einwaagen das Auslangen gefunden wurde. Ferner mußte auf das Vorhandensein von Purinen entsprechend Rücksicht genommen werden. Zur Entscheidung der Frage, ob die *Kossel*sche Methode auch unter den erwähnten Bedingungen angewendet werden darf, mußten gesonderte Versuche ausgeführt werden. Vergleichsstudien an Hefenucleinsäure und Casein ließen keinen Zweifel darüber, daß die Methode auch für so kleine Substanzmengen geeignet ist.

Nach ihr konnten also bei pH 3 die Purinbasen mit Silbersulfat abgetrennt werden. In dieser Fraktion war nur *Adenin* und *Hypoxanthin* enthalten.

Im Filtrat der Purine wurde mit Silbersulfat bei pH 7 die sogenannte *Histidinfraktion* abgeschieden; in dieser konnte Histidin, Monoaminodicarbonsäuren sowie Pyrimidine enthalten sein. Auf letztere wurde besonders sorgfältig geprüft, ohne daß solche nachgewiesen werden konnten. Nur Histidin und eine Monoaminodicarbonsäurefraktion war vorhanden. Letztere konnte zunächst nicht näher identifiziert werden.

Aus dem Filtrat der Histidinfraktion wurde die Argininfraktion bei pH 10 mit Silberoxyd abgeschieden. In dieser Fraktion konnte man mit dem Vorhandensein von Arginin, Guanidin und Methylguanidin rechnen. Sie bestand jedoch ausschließlich aus Arginin, wie durch den quantitativen Vergleich der kolorimetrisch nach *Sakaguchi* und der nach *Kjeldahl* ermittelten Stickstoffwerte bestätigt wurde.

Die verbleibende Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert

[16] *A. Kossel*, Protamine und Histone. Leipzig und Wien. 1929. — *F. Hoppe-Seyler* und *H. Thierfelder*, Physiologische und pathologisch-chemische Analyse, S. 868. Berlin. 1924.

und aus ihr mit Phosphorwolframsäure die *Lysinfraktion* abgeschieden. In ihr war mit der Anwesenheit von Lysin, Putrescin, Cadaverin zu rechnen. Als alleiniger Bestandteil lag nur das Lysin vor. Es wurde als Pikrat zur Kristallisation gebracht und als solches identifiziert.

Die *Monoaminomonocarbonsäurefraktion*, die sich im Filtrat der Lysinfraktion befindet, wurde nicht näher untersucht.

Mit Hilfe des beschriebenen Trennungsganges waren also folgende Verbindungen erkannt worden: Adenin und Hypoxanthin (vgl. II. Mitt.[1]), Arginin, Histidin, Lysin und eine Monoaminodicarbonsäurefraktion.

Diese durch Farb- und Fällungsreaktionen erarbeiteten Befunde ließen sich durch Papierchromatogramme überzeugend bestätigen und für die Monoaminomono- und dicarbonsäurefraktion sogar noch erweitern. Zu diesem Zweck wurde energisch hydrolysiert, so daß der Großteil der Zucker- und Purinkörper zerstört wurde; ein Verfahren, das sich für die papierchromatographische Trennung günstiger als mildere Hydrolyse mit nachfolgender Entfernung der Zucker erwies[17]. Während eindimensionale Chromatogramme das Vorhandensein von Histidin und Arginin bestätigten, gewährte das zweidimensionale einen Überblick über die gesamten Aminosäuren des Antigens. Doch ist damit zu rechnen, daß durch die energische Hydrolyse Aminosäuren auch aus den Purinen entstanden sein können (besonders Monoaminomonocarbonsäuren).

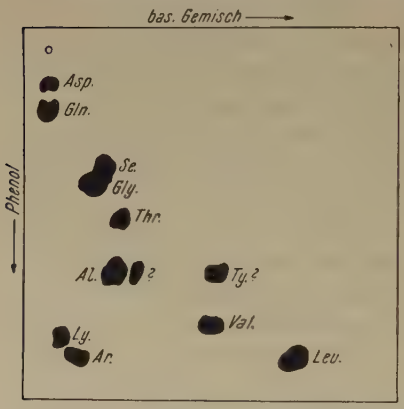


Abb. 3. Ar. = Arginin, Asp. = Asparaginsäure, Al. = Alanin, Gly. = Glycin. Gln. = Glutaminsäure, Leu. = Leuzin, Ly. = Lysin, Se. = Serin, Thr. = Threonin, Ty. = Tyrosin, Val. = Valin.

Es wurden die folgenden Aminosäuren gefunden (siehe Abb. 3):

Arginin, Lysin, Histidin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Serin, Glycin, Threonin, Alanin, Tyrosin (?), Valin, Leucin.

Schwefelhaltige Aminosäuren wurden erwartungsgemäß nicht gefunden. Die Ursache des Fleckes neben dem Alanin wurde nicht näher untersucht. Bemerkenswert ist ferner noch das Fehlen von Prolin und Oxyprolin. Histidin ist im zweidimensionalen Chromatogramm nicht sichtbar.

Das nächste Ziel war eine möglichst quantitative Erfassung der Komponenten. Durch den geringen Substanzvorrat wurde diese Aufgabe erschwert. Im Prinzip wurde die Methode der Stickstoffverteilung nach

[17] *E. Kofrányi*, Naturwiss. **37**, 91 (1950).

Hausmann, van Slyke und *Kossel-Kutscher*[16] zumVorbild genommen, allerdings mit der wesentlichen Einschränkung eines knappen, etwa $^1/_{100}$ der obigen Ansätze betragenden Materialeinsatzes. Das quantitative Ergebnis läßt sich kurz dahingehend zusammenfassen (Gesamt-N gleich 100%):

Humin-N 15,3%, Purin-N 32,5%, Arginin-N 8,1%, Histidin-N 6,1%, Lysin-N 12,6%, Monoaminodicarbonsäure-N 14%, Monoaminomonocarbonsäure-N 13%.

Zur Kritik dieser Werte sei folgendes gesagt:

Argininwert: Bei kurzen Verseifungszeiten von 70 Min. mit 4%iger Schwefelsäure stimmten der aus der Stickstoffverteilung[16] ermittelte Wert mit dem nach *Sakaguchi* am unverseiften Produkt erhaltenen gut überein. Bei längerer Hydrolyse (z. B. 10 Stdn.) oder Verwendung stärkerer Säuren (10%ige Schwefelsäure) sinkt der Argininwert von 8,2 auf 6,1% ab.

Histidinwert: Auch beim Histidinwert war gute Übereinstimmung zwischen den obigen und den nach *Hanke* und *Kößler*[5] durchgeführten kolorimetrischen Bestimmungen festzustellen.

Lysinwert: Dieser konnte nur aus der Stickstoffverteilung ermittelt werden.

Vergleicht man nun das molare Verhältnis, in welchem die Hexonbasen am Antigenaufbau beteiligt sind, so war aus obigen Analysen und solchen anderer Fraktionen immer wieder das gleiche Verhältnis Arginin : Histidin : Lysin 1 : 1 : 3 zu finden gewesen.

Zur Frage der Bildung des *Humin*stickstoffes muß etwas weiter ausgeholt werden. Der Huminstickstoff stieg ganz allgemein mit Verschärfung der Hydrolysenbedingungen. Im folgenden wird auf die Möglichkeit hingewiesen, den Anteil stickstoffhaltiger Bestandteile zahlenmäßig zu verfolgen. Das Prinzip liegt im folgenden: Gelingt es, in einem Produkt den Gehalt an einer einzelnen Komponente z. B. durch eine Farbreaktion vor der Hydrolyse festzustellen und mit seinem Wert nach der Hydrolyse zu vergleichen, so kann die Differenz ein Maß für die Bildung des Huminstickstoffes sein. Soweit man die Verhältnisse am Antigen bisher überblicken kann, kommen als Huminbildner besonders das Adenin und die Hexonbasen in Betracht. Glücklicherweise gestattet die kolorimetrische Bestimmung nach *Sakaguchi*, den Verlauf der Argininabnahme mit der Dauer der Säureeinwirkung zu verfolgen. Folgende Tabelle gibt darüber Auskunft:

Zeit der Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure bei 100° C	0 Stdn.	6 Stdn.	8 Stdn.	16 Stdn.
Arginin nach *Sakaguchi*, Extinktion bei 5000 A	0,342	0,209	0,183	0,067

Zur Ermittlung des Anteiles *Purin*stickstoff am Huminstickstoff wurde der Puringehalt nach Verseifung unter möglichst schonenden Be-

dingungen ermittelt und dieser Wert in Vergleich gesetzt mit einem solchen, der nach einer energischen Hydrolyse bestimmt worden war. Im ersteren Fall ergab sich 40%, im letzteren 32,5%. Man sieht also, daß die Purine je nach den Hydrolysenbedingungen ganz enorm an der Huminbildung beteiligt sein können. Würde man den Purinstickstoff als Adenin aus dem Gehalt an Ribosephosphorsäure[1] (7,2 bis 4%) berechnen, ergäbe sich sogar ein noch höherer Gehalt von 44% Adeninstickstoff. Berücksichtigt man also nun den Anteil des Huminstickstoffes auf Grund der vorstehenden Überlegungen, so kommt man zu folgender Verteilung:

Purin-N 44%, Arginin-N 8,1%, Histidin-N 6,1%, Lysin-N 12,6%, Monoaminodicarbonsäure-N 14%, Monoaminomonocarbonsäure-N 13%.

Die Summe der erhaltenen Zahlen ergibt beinahe 100%; der Schluß ist also berechtigt, daß keine nennenswerten stickstoffhaltigen Komponenten übersehen worden sind, die noch am Antigenaufbau beteiligt sein könnten.

Die qualitative und quantitative Untersuchung der stickstoffhaltigen Bausteine hat damit einen gewissen Abschluß erreicht. Darüber hinaus wurde aber versucht, die durch Farbreaktionen und im Gange der Stickstoffverteilung nachgewiesenen Antigenbausteine möglichst auch in Substanz zu isolieren. Die Darstellung erfolgte in enger Anlehnung an den oben skizzierten Gang. An Purinbasen waren danach Adenin in Form des Pikrates und das Hypoxanthin in der Form eines Silberpikrates isolierbar. Zersetzungspunkt und Stickstoffgehalt waren in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Histidin wurde in solcher Menge angereichert, daß es aus Wasser umkristallisiert werden konnte: Zersp. 279 bis 280°. Arginin wurde als Flavianat gefällt und nach Zerlegung desselben als Pikrat abgeschieden: Zersp. 205°. Lysin isolierte man als Pikrat vom Zersp. 250°.

Mit Hilfe der Stickstoffverteilung und biologischer Reaktionen wurde nun versucht, weitere Aufschlüsse über die Einheitlichkeit und den Aufbau des „Antigensymplexes“[1] zu erhalten. Dieser besteht einerseits aus den stickstoffhaltigen Bausteinen, die man zufolge ihrer Zusammensetzung, Löslichkeits- und anderer Eigenschaften, z. B. mangelnder Hitzedenaturierbarkeit, als nucleinsaures Salz eines Polypeptides ansehen kann. Anderseits ist, wie in der 2. Mitt.[1] gezeigt wurde, ein ansehnlicher Kohlehydratanteil am Antigenaufbau beteiligt. Durch Fällungsreaktionen kann man das elektrophoretisch einheitliche Material in ein Polysaccharid und in den stickstoffhaltigen Anteil mit dem Rest der Kohlehydrate spalten. Die serologische Prüfung beider Fraktionen zeigte, daß lediglich der stickstoffhaltigen Fraktion eine präzipitierende, bzw. agglutinationshemmende Wirkung zukam; das Polysaccharid erwies sich als inaktiv. Die biologische Wirksamkeit der stickstoffhaltigen Fraktion hatte sich im Verhältnis zum ursprünglichen Antigen im gleichen

Maße vermehrt, wie ihr Stickstoffgehalt. Dieser erreichte bei 6,0% sein Maximum. Eine *weitere* Anreicherung der biologisch wirksamen, bzw. stickstoffhaltigen Substanz durch fraktioniertes Umfällen mit Alkohol oder Adsorbieren, z. B. an kolloidales Zinkhydroxyd, trat nicht ein und führte — siehe unten — höchstens zu denaturierten Produkten.

Diese Befunde wurden durch Bestimmung der Stickstoffverteilung der erhaltenen Fraktionen ergänzt. Diese zeigt — wie sich aus der Tabelle erkennen läßt — bei den einzelnen Fällungen eine deutliche Konstanz, soweit dies bei so schwierigen Analysenmethoden (Huminbildung bei der Verseifung, Bestimmung von etwa 1 mg Stickstoff, der sich auf 5 Fraktionen verteilt usw.) überhaupt möglich ist.

Fällung mit	50%igem Alkohol	90%igem Alkohol	Bleiazetat	Zinkhydroxyd
Purin-N	32,4%	35,1%	34,5%	32,2%
Hexonbasen-N	25,2%	23,3%	21,1%	22,9%
Monoaminodikarbonsäure-N	11,0%	10,0%	24,0%	13,7%
Monoaminomonokarbonsäure-N	13,0%	13,0%		13,7%
Humin-N	14,3%	15,1%	21,0%	19,8%

Sowohl die Konstanz der biologischen Wirksamkeit und des Gesamtstickstoffgehaltes bei Fällungsreaktionen, als auch die Konstanz der Stickstoffverteilung sprechen für die *Einheitlichkeit der stickstoffhaltigen Komponente.*

Ein Phänomen sei noch besonders hervorgehoben, nämlich das der Alterung. Ganz allgemein war bei den Metallsalzfällungen in bezug auf die Vollständigkeit der Fällungen ein recht widerspruchsvoll erscheinendes Verhalten festzustellen. So war z. B. bei Verwendung einer ganz frisch bereiteten Antigenlösung mit Fällungsmitteln nur eine Trübung und keine Niederschlagsbildung zu beobachten. Lösungen, die vor dem Ausfällen einige Stunden gestanden waren, ergaben sofort Fällungen. Dieses Verhalten war der Anlaß, die Fällbarkeit in Abhängigkeit vom Alter der verwendeten Antigenlösung zu untersuchen. So zeigt folgende Tabelle die Fällbarkeit des Antigens durch Uranyl- bzw. Bleiacetatlösung in Abhängigkeit von der Zeit.

Bleiazetatfällung.

Alter der Antigenlösung	6 Stdn.	8 Stdn.	12 Stdn.	24 Stdn.	5 Tage
Vom Gesamt-N werden gefällt	37%	55%	67%	66%	76%
Vom Gesamtarginin werden gefällt	40%	56%		70%	73%

Uranylacetatfällung.

Vom Gesamt-N werden gefällt	29%	65%	63%
Vom Gesamtarginin werden gefällt	31%		60%

Aus diesen Versuchen läßt sich folgern, daß die optimale Fällbarkeit nach etwa 24 Stdn. erreicht ist.

Parallel mit den Alterungsversuchen gingen Viskositätsmessungen der Antigenlösungen. Es zeigte sich, daß mit zunehmendem Alter die Viskosität zunimmt. Nun ist es möglich, aus Viskositätsmessungen gewisse Schlüsse auf die Gestalt des kolloidal gelösten Teilchens zu ziehen. Bei uns lagen nun die Anfangswerte nur bis zu 50% über den nach der *Einstein*schen Formel[18] errechneten. Es war also keine wesentliche Abweichung von der Kugelgestalt und auch keine erhebliche Solvatation anzunehmen. Nach 48 Stdn. war die Viskosität auf das 8fache dieses Wertes angewachsen:

	0 Stdn.	24 Stdn.	48 Stdn.
Spezifische Viskosität einer 0,56%igen Antigenlösung	0,0108	0,0320	0,0815

Es ist naheliegend, aus dieser Änderung der Viskositätswerte mit der Zeit auf eine Änderung der Teilchenform zu schließen, etwa im Sinne einer Streckung derselben. Man könnte sich dies etwa so vorstellen, daß die Alterung als eine Art Aufwicklung eines Peptidknäuels zu deuten wäre. Dadurch wird die Oberfläche der Antigenteilchen vergrößert; es kommen mehr polare Gruppen an die Oberfläche und die Fällbarkeit durch Schwermetallsalze wird erhöht.

Im Zusammenhang mit den Fällungsreaktionen sei noch kurz auf folgende bemerkenswerte Feststellung hingewiesen. Immer, wenn das Mengenverhältnis Polysaccharid zu Polypeptid zugunsten des Polypeptides verändert wurde, nahm dessen Löslichkeit ab. Es hatte den Anschein, daß dem Polysaccharid die Rolle eines Schutzkolloides zukomme. In gesonderten Versuchen konnte die Schutzkolloidwirkung dieses Polysaccharides gegenüber Gold- und Silbersolen nachgewiesen werden.

Über die Teilchengröße.

Schon der positive Ausfall der Biuretreaktion zeigte eine untere Grenze des Molekulargewichtes an. Um ein hochmolekulares Eiweiß oder Polysaccharid konnte es sich aber auch nicht handeln, da sonst eine Hitzedenaturierung oder bestimmte Fällungsreaktionen, etwa positive Sulfosalicylsäurereaktion, bzw. eine Farbreaktion mit Jod zu erwarten

[18] Z. B. *B. Jirgensons* und *M. E. Straumanis*, Kolloidchemie, S. 99. Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1949.

gewesen wäre. In unserem Fall schien als die geeignetste Methode zur Schätzung der Teilchengröße die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Damit konnte auch gleichzeitig eine Einheitlichkeitsprüfung verbunden werden. Die Messung erfolgte im wesentlichen nach der Methode von *Oeholm*[19]. Die Diffusionsdauer erstreckte sich auf 8 Tage, die Diffusionssäule wurde in 5 Schichten zerlegt. Jede Schicht wurde gesondert auf Hexosen, Pentosen, Stickstoff und Arginin untersucht. Aus dem ermittelten Gehalt in den verschieden hoch gelegenen Schichten wurde der Diffusionskoeffizient berechnet. Es war nun bemerkenswert, daß die Diffusionskoeffizienten und mittelbar dadurch die Teilchengröße, die sich aus den Pentosen-, Hexosenwerten usw. berechnete, innerhalb der analytischen Fehlergrenze zum gleichen Wert führten. Die errechnete Teilchengröße ist im Durchschnitt 3000. Dieser Wert kann auf alle Fälle nur eine Mindestteilchengröße darstellen; denn die Säurenatur der Substanz bedingt in gleicher Richtung wie die systematischen Fehler der Methode einen zu großen Diffusionskoeffizienten und damit ein zu kleines Molekulargewicht.

Die Diffusionsversuche führen ähnlich wie die Ergebnisse der Elektrophorese zu dem Schluß, daß man es mit einem einheitlichen Untersuchungsmaterial zu tun hat. Dem steht allerdings gegenüber, daß durch Alkohol- bzw. Metallsalzfällungen ein *Teil* des Polysaccharides aus dem Gesamtverband abtrennbar ist. Man sieht also, daß eine, wenn auch lose Bindung vorhanden ist, die zwar nicht durch Wasser zwischen pH 4 und 8 gesprengt wird, wohl aber durch an sich schonende Fällungsmittel, wie Alkohol oder Schwermetallsalze. Über die Art dieser Bindung können zur Zeit keine näheren Aussagen gemacht werden.

Nach Erarbeitung der vorstehenden Versuchsergebnisse war es uns möglich, mittels der Elektrophorese auf Filtrierpapier in der von *H. Michl* entwickelten Versuchsanordnung[20] neuerlich zur Frage der Einheitlichkeit des Bang-antigens Stellung zu nehmen. Dabei zeigte es sich, daß die Hauptmenge bei pH 4 zwar nicht wandert, hingegen zwei ninhydrinpositive Komponenten in ganz geringer Menge sich zur Kathode hin bewegen. Es muß betont werden, daß dieser letzte Versuch mit einem einige Jahre alten Präparat ausgeführt werden mußte, da das frisch bereitete Material für die oben beschriebene Arbeit aufgebraucht worden war. Ob also die nachgewiesenen Spuren ninhydrin-positiver Substanz Folgen der langen Lagerung sind oder auch frisch bereitetem Material anhaften, soll an neuem Bang-antigen überprüft werden.

---

[19] *L. W. Oeholm*, Z. physik. Chem. **50**, 309 (1905).
[20] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

Experimenteller Teil.

Papierchromatogramme.

(Diese wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dr. *K. Riedl* durchgeführt.)

Hydrolyse. 0,07 g Substanz wurden mit 10 ml 6 n Salzsäure unter Rückfluß 24 Stdn. erhitzt. Darnach wurde von den Huminsubstanzen abzentrifugiert und die Lösung im Vak. zur Trockne eingedampft. Nach Zusatz von Wasser wiederholte man diese Operation mehrmals, um die überschüssige Salzsäure weitestgehend zu entfernen. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung direkt zu den papierchromatographischen Versuchen verwendet.

Eindimensionale Chromatogramme. Die eindimensionalen Papierchromatogramme, die speziell zur Nachprüfung von Arginin und Histidin ausgeführt wurden, entwickelten wir absteigend in Glaszylindern. Es wurden meist 8 μl des Hydrolysats aufgetragen und als Lösungsmittel die obere Phase eines Gemisches aus Butanol-Eisessig-Wasser[21] (4 : 1 : 5) verwendet. Neben dem Hydrolysat wurden die entsprechenden Vergleichsaminosäuren wandern gelassen. Die Sichtbarmachung erfolgte durch die bekannten spezifischen Farbreaktionen.

Zweidimensionale Chromatogramme. Diese wurden in *Dent*-Kästen[22] ausgeführt. Als Filtrierpapier verwendete man *Whatman* Nr. 1. Es wurden zirka 15 μl der Lösung in einer Entfernung von je 6 cm von beiden Rändern aufgetragen. Es wurde immer zuerst in der Längsrichtung des Papiers mit dem Gemisch Butanol-Pyridin-Wasser (20 : 6 : 10) entwickelt, wobei möglichst die ganze Länge des Bogens ausgenützt wurde. Nach Entfernen des unteren Stückes des Papiers, das die extrahierten Verunreinigungen der Cellulose enthält, wurde unter Einhalten der entsprechenden Vorkehrungen gegen Oxydation mit der unteren Phase eines Gemisches aus Phenol-0,2% Ammoniak (1 : 1)[22] in der zweiten Richtung entwickelt. Zur Sichtbarmachung der Aminosäuren diente eine 0,1%ige Lösung von Ninhydrin in Butylalkohol.

Stickstoffverteilung.

Wir greifen aus unseren Versuchsreihen das folgende Beispiel heraus:

80 mg Antigen wurden mit 2 ml 10%iger Schwefelsäure 10 Stdn. lang gekocht. Dann wurde mit destilliertem Wasser in ein Zentrifugenglas gespült und auf 10 ml gebracht. Hierauf versetzte man vorsichtig mit Bariumkarbonat bis pH 2. Der Niederschlag von Bariumsulfat wurde abzentrifugiert und 3mal mit je 5 ml heißem Wasser ausgewaschen. Bereits beim 2. Waschwasser war die Diazoreaktion negativ. Der Stickstoffgehalt des ausgewaschenen Niederschlages von Bariumsulfat und Huminsubstanzen wurde nach *Kjeldahl* bestimmt (die Stickstoffwerte sind im theoretischen Teil angegeben).

Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde mit dem stark eingeengten Waschwasser vereinigt und auf 2 ml gebracht. Nun wurde frisch gefälltes Silberoxyd bis pH 3 zugesetzt und tropfenweise vorsichtig mit einer gesättigten Silbersulfatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr auftrat. Der entstandene gelbliche Niederschlag wurde abzentrifugiert, 3mal mit 1%iger

---

[21] *S. M. Partridge*, Biochemic. J. **42**, 238 (1948).
[22] *C. E. Dent*, Biochemic. J. **43**, 169 (1948).

wäßr. Silbersulfatlösung gewaschen und der Stickstoffgehalt der so erhaltenen Purinbasenfraktion bestimmt.

Zu dem mit dem stark eingeengten Waschwasser vereinigten Filtrate wurde nun Silberoxyd und anschließend Silbersulfat gegeben, bis beim Tüpfeln mit Barytwasser eine braune und nicht mehr eine gelbe Fällung entstand. Die zum Tüpfeln verwendete Flüssigkeit wurde nun mit wenig Wasser in das Zentrifugenglas zurückgespült und mit Bariumkarbonat nach *Vickery* und *Leavenworth*[23] gefällt. Im Niederschlag mußten sich Histidin und die Monoaminodikarbonsäuren befinden. Er wurde nach 3maligem Waschen solange mit verd. Salzsäure ausgekocht, bis diese keine positive Diazoreaktion mehr gab (4mal). Dann wurde zur Trockne eingeengt und mit 1,5 ml 5%iger Salzsäure aufgenommen; hierauf wurde durch tropfenweisen Zusatz von 10%iger Phosphorwolframsäurelösung das Histidin gefällt. Nach 3maligem Auswaschen des 1 Tag alten Niederschlages mit verd. Phosphorwolframsäurelösung wurde der Stickstoffgehalt des Niederschlages (Histidin) und des Filtrats samt Waschwässern (Monoaminodikarbonsäuren) bestimmt.

Das Filtrat nach der Histidinfällung wurde wieder mit den bis auf wenige Zehntel Milliliter eingeengten Waschwässern vereinigt und mit Barytwasser auf pH 10 bis 11 gebracht. Der ausfallende braune Niederschlag enthielt das Arginin neben überschüssigem Silberoxyd. Nach dem Waschen wurde sein Stickstoffgehalt bestimmt.

Filtrat und Waschwässer wurden wieder auf 2 ml eingeengt, nachdem mit verd. Schwefelsäure die überschüssigen Bariumionen entfernt worden waren. Der geringfügige Niederschlag erwies sich als stickstofffrei. Nun wurde die Lösung auf einen Schwefelsäuregehalt von 5% gebracht und mit 10%iger Phosphorwolframsäure das Lysin gefällt. Nach 1tägigem Stehen wurde der Niederschlag abzentrifugiert, ausgewaschen und der Stickstoffgehalt bestimmt.

Das Filtrat nach der Lysinfraktion enthielt die Monoaminomonokarbonsäuren, deren Stickstoff ebenfalls bestimmt wurde.

Fällungsreaktionen.

Fraktionierte Alkoholfällung. Ein eingeengter Hitzeextrakt (2%ig an Trockensubstanz) wurde mit Alkohol bis zu einem Gehalt von 50% versetzt. Es bildete sich schnell ein flockiger Niederschlag, der abgeschleudert wurde. Nach 3maligem Waschen mit 50%igem Alkohol trocknete man im Vak. über Silikagel. Es resultierte eine graubraune, spröde Masse, die sich nur mehr schwer in Wasser löst.

Zu dem gelbgefärbten Filtrat wurde Alkohol bis zu einem Gehalt von 90% gefügt und die Fällung abzentrifugiert. Nach Waschen und Trocknen erhielt man eine gelbe, bröselige Substanz, die sich im Gegensatz zur ersten Fraktion leicht in Wasser löste.

Fällung mit Bleiazetat. Eine 0,5%ige Antigenlösung wurde 0,5%ig an Essigsäure gemacht und dann tropfenweise mit einer 10%igen Bleiazetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr auftrat. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, gewaschen und mit einer 2%igen Schwefelsäure zerlegt.

Fällung mit kolloidalem Zinkhydroxyd. Eine 0,5%ige Antigenlösung wurde mit Bariumhydroxyd kalt gesättigt und mit einer 5%igen Zinksulfatlösung bis zur Entfärbung von Phenolphthalein (Tüpfeln) versetzt.

[23] *H. B. Vickery* und *Ch. S. Leavenworth*, J. biol. Chemistry 72, 403 (1927).

Der Niederschlag wurde mit H_2S zerlegt, das Antigen herausgelöst und mit der 10fachen Alkoholmenge gefällt.

Fällung mit Uranylazetat. Die 0,5%ige Antigenlösung wurde 1%ig an Essigsäure gemacht und mit einer 5%igen Lösung von Uranylazetat gefällt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und gewaschen. Nach Lösen in 2 n NaOH führte man direkt die Probe auf Arginin nach *Sakaguchi* durch.

Diffusionsversuche.

Konzentration der Lösung vor Versuchsbeginn: 2,94 mg/ml. Versuchsdauer: 8 Tage, Temp. 15° C.

Der Gehalt an Pentosen wurde kolorimetrisch mit Hilfe der *Bial*-Reaktion[24] bestimmt, der der Hexosen durch die Diphenylamin I-Probe[25], der des Arginins durch die Reaktion nach *Sakaguchi* und schließlich der Stickstoffgehalt nach *Kjeldahl.* Die angegebenen Extinktionen sind auf 1 ml der untersuchten Lösung bezogen.

	Pentosen Extinktion bei 6100 Å	Hexosen Extinktion bei 5300 Å	Arginin Extinktion bei 5000 Å	Stickstoff mg/ml
Ursprüngliche Konzentration ..	0,720	1,524	0,383	0,144
Konzentration nach Beendigung des Versuches in 0,96 cm Höhe	0,181	0,383	0,096	0,036
Konzentration in 2,88 cm Höhe	0,022	0,040		

[24] *T. Valyi-Nágy*, Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 1, 279 (1948).
[25] *Z. Dische*, Mikrochem. 7, 36 (1929).

Über ein Choriongonadotropin.

Von

H. Michl, K. Riedl und F. Wessely.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Febr. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1951.)

Trotz der großen Zahl von Arbeiten[1], die über das gonadotrope Hormon des Schwangerenharns bisher erschienen sind, weiß man eigentlich nur sehr wenig über seine Zusammensetzung. *M. Reiss* und *F. Haurowitz*[2] sprachen das Hormon zufolge seiner Löslichkeitseigenschaften und wegen des positiven Ausfalls einiger Farbreaktionen als ein Pepton an. Im folgenden konnte die Polypeptidnatur des Hormons durch die Arbeiten von *F. G. Fischer* und *L. Ertel*[3], *F. Dickens*[4], *F. Haurowitz*[5] und *P. G. Marshall*[6] bestätigt werden. Zugleich wurde ein Kohlehydratgehalt (Hexose) gefunden und mit 10 bis 30% bestimmt.

1939 begann die amerikanische Forschergruppe *S. Gurin, H. P. Lundgren, C. Bachman* und *D. W. Wilson* eine chemisch orientierte Untersuchung eines Choriongonadotropins. Als Untersuchungsmaterial verwendeten sie ein nach *P. A. Katzman* und *E. A. Doisy* dargestelltes und durch Umfällen gereinigtes Präparat[7, 8]. Dieses erwies sich in der

---

[1] *P. J. Denekamp*, Die Chemie der gonadotropen Hormone, in *Abderhalhens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 3 B, S. 1563—1638, 1938; enthält 500 Zitate. — *F. Haurowitz*, Fortschritte der Biochemie, 1938—1947.

[2] *M. Reiss* und *F. Haurowitz*, Z. exper. Med. **68**, 371 (1929).

[3] *F. G. Fischer* und *L. Ertel*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **202**, 83 (1931).

[4] *F. Dickens*, Biochemic. J. **24**, 1507 (1930).

[5] *F. Haurowitz, M. Reiss* und *L. Balint*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **222**, 44 (1933).

[6] *P. G. Marshall*, Biochemic. J. **26**, 1358 (1932); **27**, 621 (1933).

[7] *P. A. Katzman* und *E. A. Doisy*, J. biol. Chemistry **98**, 739 (1932).

[8] *S. Gurin, C. Bachman* und *D. W. Wilson*, J. biol. Chemistry **128**, 525 (1939); **133**, 467 (1940).

Ultrazentrifuge und beim Elektrophoreseversuch als einheitlich[9, 10]. Als Molekulargewicht errechneten sie 100000[9]. Neben 10 bis 12% Galaktose wurden 5 bis 6% eines acetylierten Aminozuckers bestimmt. Reaktionen auf Pentosen, Ketohexosen, Arginin und Histidin fielen negativ aus. Eine weitere chemische Untersuchung befaßte sich mit dem Zusammenhang von biologischer Wirksamkeit, Stickstoff-, Zucker- und Aschegehalt[11].

Das Fehlen einer Untersuchung der am Aufbau des Glykoproteins beteiligten Aminosäuren ließ die Durchführung einer solchen wünschenswert erscheinen. Für diese Arbeit stellte uns die Firma Sanabo in ent-

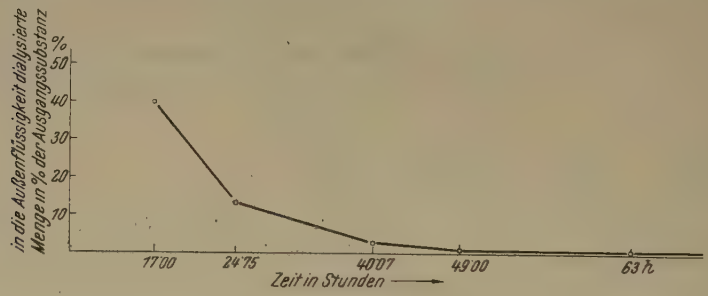


Abb. 1.

gegenkommender Weise Proben eines nach *P. A. Katzman* und *E. A. Doisy* aus Schwangerenharn gewonnenen Präparats zur Verfügung, welches bereits die hohe biologische Wertigkeit von 2,5 Millionen int. Einheiten zeigte und der Fabrik als Ausgangsmaterial für die Darstellung des gonadotropen Wirkstoffes „Praepitan" dient.

Um Aufschluß über die Einheitlichkeit und Identität mit früher beschriebenen Produkten zu erhalten, bestimmten wir zunächst einige physikalische Konstanten.

Unser Präparat stellte ein fast weißes, in Wasser teilweise lösliches Pulver dar. Der Verbrennungsrückstand betrug 30 bis 45% und bestand größtenteils aus Sulfaten. Vor jeder weiteren Untersuchung mußte zunächst der Aschegehalt vermindert werden. Da der wirksame Bestandteil, wie erwähnt, ein hohes Molekulargewicht besitzen soll, führten wir zur Abtrennung der Salze eine Dialyse durch. Nach Vorversuchen erwies sich Cellophanpapier von 0,023 mm Dicke als Membran am geeignetsten. Diese ließ Stoffe bis zu einer Teilchengröße von etwa 5000 durch, eine

[9] *H. P. Lundgren, S. Gurin, C. Bachman* und *D. W. Wilson*, J. biol. Chemistry **133**, 477 (1940).

[10] *S. Gurin, C. Bachman* und *D. W. Wilson*, J. biol. Chemistry **142**, 367 (1942).

[11] *H. Friedrich*, Medizin und Chemie, Bd. IV, S. 297. 1944.

Eigenschaft, die auch die Entfernung verunreinigender Stoffe organischer Natur gewährleistete. Um Anhaltspunkte über den Verlauf der Dialyse zu gewinnen, wurde nach jedem Wasserwechsel eine quantitative Bestimmung der durchgegangenen Substanzen ausgeführt (siehe Abb. 1). Die Kurve zeigte den erwarteten Abfall der jeweils herausdialysierten Substanzmengen. Diese enthielten neben anorganischen Stoffen freie Aminosäuren und bis zu 17% Galaktose. Der Aschegehalt des so gereinigten Produktes lag bei 3,5%, der Schwefelgehalt bei 2,55%. Zum Vergleich sei gesagt, daß unser Aschewert durchaus mit den niedrigsten in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar ist[11].

Die so gereinigte Substanz wurde nun mit Hilfe der Elektrophorese auf Einheitlichkeit untersucht. Die Versuche wurden bei pH 4 und 8 unter Verwendung von Phosphat-Zitratpuffer, Veronalpuffer nach *Michaelis* sowie Phosphatpuffer nach *Sörensen* durchgeführt. Schon die ersten Ansätze zeigten ein rasches Auseinanderfließen der Grenzfläche Substanzlösung/Puffer, eine Erscheinung, die auf ein verhältnismäßig kleines Molekulargewicht sowie auf große, scheinbare Diffusionskonstanten[12] schließen ließ. Diese begrenzten in unserem Falle die Versuchsdauer und erschwerten dadurch die Untersuchung beträchtlich. Es konnte nun weder in Veronal noch in Phosphat-Zitratpuffer bei Versuchszeiten von $1^1/_2$ Stdn. und einem Spannungsgefälle von 4 Volt/cm ein Zeichen einer Aufspaltung beobachtet werden. Die untersuchte Substanz wanderte einheitlich mit einer Beweglichkeit von $-4{,}3 \cdot 10^{-5}$ Volt$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ sec.$^{-1}$. Elektrophoretische Spreitungsversuche ergaben, wie erwartet, eine scheinbare Diffusionskonstante, die um zwei Zehnerpotenzen größer war als die normale. Sie betrug $1{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot$ cm^2 sec.$^{-1}$ bei pH 8, einem Spannungsgefälle von 4,88 Volt/cm und einer Stunde bis zur Stromumkehr. [Zum Vergleich sei gesagt, daß das γ_2-Globulin (Mensch) unter ähnlichen Bedingungen eine scheinbare Diffusionskonstante besitzt, die nur 2- bis 3mal größer ist als die normale[12].]

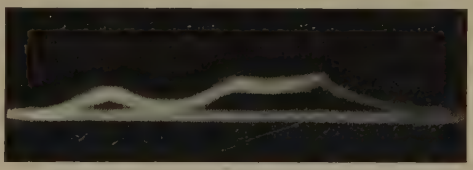


Abb. 2. Versuchsdauer: 90 Min., Spannungsgefälle: 10,3 V/cm, Winkel Θ des schrägen Spaltes: 70°.

Eine Aufspaltung in zwei Komponenten gelang bei Verwendung von Phosphatpuffer von pH 8 und verlängerter Versuchszeit. Diese Versuche wurden sowohl bei 2,3° als auch bei 15° C durchgeführt. Die

---

[12] *A. Alberty*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1679 (1948).

Untersuchung bei 2,3° erfolgte in der *Wiedemann*-Apparatur[13, 14], (Abb. 2) die bei 15° C in der Elektrophoreseeinrichtung nach *H. Michl*[15] (Abb. 3). Besonders bei letzterem Versuch ist, wie man aus den Bildern sieht, eine deutliche Auftrennung zu erreichen gewesen. Die quantitative Auswertung[16] ergibt, daß die langsamere Komponente 20% der Gesamtmenge ausmacht. Es sei erwähnt, daß sich die Beweglichkeiten bei 2,3° und 15° C nur wenig unterscheiden; sie liegen für die schnellere Komponente bei $-4{,}6$ bzw. $-4{,}7 \cdot 10^{-5}$, für die langsamere bei $-3{,}0 \cdot 10^{-5}$ $cm^2\,sec.^{-1}\,Volt^{-1}$. Die amerikanischen Autoren geben für ihre Substanz eine Beweglichkeit von $-4{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot cm^2\,sec.^{-1}\,Volt^{-1}$ an (bei pH 7 und 0° C). Aus diesen Werten läßt sich schließen, daß unsere schnellere Komponente mit der von den obigen Autoren untersuchten Substanz ähnlich oder identisch ist.

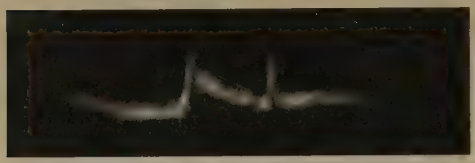


Abb. 3. Versuchsdauer: 265 Min., Spannungsgefälle: 4,88 V/cm, Winkel Θ des schrägen Spaltes: 70°.

Eine bequeme und schnelle Auftrennung in beide Komponenten läßt sich auch durch die Elektrophorese auf Filtrierpapier in der von einem von uns angegebenen Form[17] erreichen. Abb. 4 zeigt die bei pH 4,3, einem mittleren Spannungsgefälle von 42 Volt/cm und 20 Min. Versuchsdauer erreichte Auftrennung. Beide Komponenten konnten mit Ninhydrin oder *Pauly*-Reagens[18] sichtbar gemacht werden. Führte man die Entwicklung durch Anfärben mit Azokarmin B[19] durch, so trat nur die Hauptkomponente (in Abb. 4 zwischen der Markierung der Ausgangsstellung und der zweiten Komponente) in Erscheinung. Wir bestimmten nun die Diffusionskonstante, um einerseits eine weitere Vergleichsmöglichkeit mit der von den Amerikanern untersuchten Substanz zu haben, anderseits um Rückschlüsse auf das Molekulargewicht ziehen und schließlich um das schon besprochene Verhältnis zur schein-

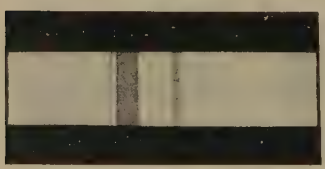


Abb. 4.

[13] Hersteller: *Strübin*, Schweiz.

[14] Prof. Dr. *G. Schubert*, Vorstand des physiol. Inst. der Univ. Wien, und Doz. Dr. *W. Auerswald* danken wir bestens für die Durchführung der Messung.

[15] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 23 (1951).

[16] *E. Wiedemann*, Helv. chim. Acta **30**, 892 (1947).

[17] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

[18] *H. Pauly*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **42**, 508 (1904).

[19] *F. Turba* und *H. J. Enenkel*, Naturwiss. **37**, 93 (1950).

baren Diffusionskonstante bestimmen zu können. Die Diffusionskonstante wurde in den oben angeführten Elektrophoreseeinrichtungen gemessen. Sie betrug $7 \cdot 10^{-7} \cdot cm^2 \cdot sec.^{-1}$. Die Amerikaner fanden $4{,}4 \cdot 10^{-7}\, cm^2 \cdot sec^{-1}$. Mit Hilfe der Sedimentationskonstanten und des spezifischen Volumens errechneten sie daraus — wie erwähnt — ein Molekulargewicht von 100000. Da der Diffusionskoeffizient unserer Substanz deutlich höher ist, kann man bei ihr auf ein niedrigeres Molekulargewicht bzw. auf eine niedrigmolekulare Begleitsubstanz schließen.

Nach der physikalisch-chemischen Charakterisierung unseres Choriongonadotropins wurden die bei der Hydrolyse entstehenden Spaltstücke festgestellt.

Als einziges Kohlehydrat konnte in dem elektrophoretisch nicht aufgeteilten Präparat Galaktose nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden (vgl. S. 545). Der Galaktosegehalt des durch Dialyse gereinigten Produktes betrug 40%, der der Ausgangssubstanz 26%. Der Acetylgehalt der letzteren war 4,3%. Aminozucker wurden wohl qualitativ nachgewiesen, aber nicht als solche quantitativ bestimmt. Aus dem Acetylgehalt errechneten sich 22% Acetylhexosamin.

Vor der Untersuchung der bei der Hydrolyse entstehenden Aminosäuren war eine Auftrennung in beide Komponenten notwendig. Diese wurde erst auf die von den Amerikanern angegebene Weise[8], nämlich durch Ausschütteln mit Chloroform und Fällen mit Aceton versucht. Bei der elektrophoretischen Überprüfung des Verfahrens konnte jedoch keinerlei Trenneffekt wahrgenommen werden. Auch eine fraktionierte Fällung mit Alkohol führte zu keinem Erfolg.

Eine präparative Trennung im Milligrammaßstab gelang schließlich mit Hilfe der Elektrophorese auf Filtrierpapier. Beide auf diese Weise rein dargestellten Komponenten wurden totalhydrolysiert und von dem Hydrolysat die Aminosäurezusammensetzung bestimmt. Während auf Monoaminodikarbonsäuren und Hexonbasen papierionophoretisch geprüft wurde, bestimmte man die Gesamtaminosäurezusammensetzung mit Hilfe der Papierchromatographie.

Die Identifizierung der Aminosäuren erfolgte entweder durch ihre Lage am Papier oder zusätzlich durch spezifische Farbreaktionen. So wurde Arginin durch seine Lage am zweidimensionalen Papierchromatogramm, durch die Reaktion nach *Sakaguchi* in einem eindimensionalen Diagramm und auch papierionophoretisch nachgewiesen. Histidin wurde am Papier an der aus dem R_f-Wert berechneten Stelle durch die *Paulys*che Diazoreaktion[18] identifiziert. Die Ermittlung der S-haltigen Aminosäuren ließ sich ebenfalls gut papierchromatographisch durchführen.

Da die Versuche, mit Benzylalkohol-Butanolgemischen[20] eine Trennung

[20] *R. Consden, A. H. Gordon* und *A. J. P. Martin*, Biochemic. J. **38**, 224 (1944).

der rasch wandernden Aminosäuren zu erreichen, von uns nicht reproduzierbar waren, kombinierten wir die Papierchromatographie mit einer anderen Methode. Wir teilten nämlich das erhaltene Hydrolysat an Tierkohle auf und trennten die beiden so erhaltenen Gruppen auf Filtrierpapier.

Im Hydrolysat der *Hauptfraktion* waren folgende Aminosäuren vorhanden:

Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin bzw. Isoleucin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tyrosin, Lysin, Arginin, Histidin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin, Cystin, Methionin. Ein schwacher Fleck an der für ein Hexosamin charakteristischen Stelle deutete auf das Vorhandensein dieser Verbindung hin. Ebenso konnte das Vorliegen von Galaktose in einem zweiten, unter milderen Bedingungen gewonnenen Hydrolysat der Hauptfraktion papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der *Nebenfraktion* war durch Substanzmangel erschwert. Es konnten folgende Aminosäuren nachgewiesen werden:

Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin bzw. Isoleucin, Lysin, Arginin?, Histidin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Prolin. Kohlehydrate wurden nicht gefunden.

In beiden Fraktionen fehlte Tryptophan und Oxyprolin.

Experimenteller Teil.

Dialyse. Das Verhältnis der Volumina Innenflüssigkeit : Außenflüssigkeit war 1 : 4, die Konzentration der Innenflüssigkeit betrug 36,60 mg/ccm.

Trennung der Fraktionen durch Elektrophorese in der Versuchsanordnung nach *H. Michl*[17]. Filtrierpapier von *Schleicher* und *Schüll* 602 hart wurde in Streifen von 5 × 15 cm geschnitten. Diese wurden mit dem Lösungsmittel, einem wäßrigen Essigsäure-Pyridingemisch (10%ig an Essigsäure, 2%ig an Pyridin) von pH 4,3 (Antimonelektrode) getränkt und zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt. Dann trug man die Substanz normal zur Längsrichtung des Streifens in Form eines Striches auf, und zwar höchstens 0,5 bis 1 mg/cm. Nach Einhängen zwischen den Elektroden erfolgte die Wanderung bei einem mittleren Spannungsgefälle von 45 Volt/cm und einer Stromstärke von 8 bis 10 mA 30 Min. lang. Der Streifen wurde nun im Vak. getrocknet und mit Äther von den Resten des Lösungsmittels befreit. Zur Orientierung über die Lage der Fraktionen wurde ein schmaler Streifen abgeschnitten und mit Ninhydrin entwickelt. Die substanzhaltigen Stellen schnitten wir aus und eluierten die Fraktionen mit dest. Wasser. Insgesamt wurden so wieder bis zu 90% der eingesetzten Substanz erhalten.

Hydrolyse. Einige Milligramm der Fraktionen wurden mit 2 ccm 6 n HCl versetzt und 24 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf wurde die dunkelgefärbte Lösung im Vak. eingedampft und dieser Vorgang nach Zusatz von Wasser mehrmals wiederholt, um die freie Säure möglichst weitgehend zu entfernen. Der Rückstand wurde mit 5 ccm Wasser versetzt, die Huminsubstanzen abzentrifugiert und die überstehende Lösung entsalzt. Nach Einengen wurde die Lösung direkt zu papierchromatographischen Versuchen verwendet.

Zur Ermittlung der Kohlehydrate wurde 0,1 g Dialysat mit Salzsäure bis zu einer Konzentration von 0,2 n versetzt und 8 Stdn. am lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt. Das klare Hydrolysat wurde im Vak. zur Trockene gebracht. Vom Rückstand brachte man eine konz. Lösung aufs Papier.

Galaktosegehalt. Nachdem das Vorliegen von Galaktose auch durch Farbreaktionen bestätigt werden konnte, wurde diese kolor. bestimmt[21]. Die Ablesung erfolgte in einem Zeiß-Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 53.

Feststellung der S-haltigen Aminosäuren. Auf einem 10 cm breiten Filtrierpapierstreifen (*Whatman* Nr. 1) wurden in der Mitte etwa 8 μl des Hydrolysats und zu beiden Seiten Vergleichslösungen von Cystin und Methionin aufgetragen. Es wurde mit der oberen Phase eines Butanol-Eisessig-Wasser-

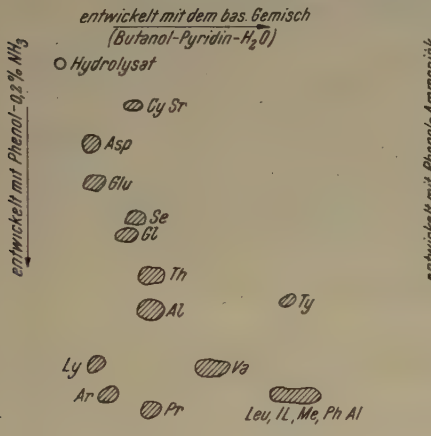


Abb. 5.

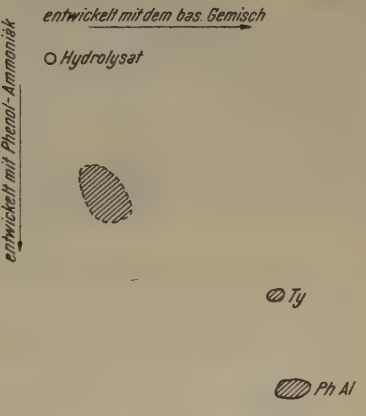


Abb. 6.

gemisches (4 : 1 : 5) entwickelt. Zur Sichtbarmachung der S-haltigen Aminosäuren wurde Kaliumjodoplatinat verwendet[22]. Die Anwesenheit von Cystin und Methionin gab sich durch ausgebleichte Stellen in der Untergrundfärbung zu erkennen.

Nachweis von Histidin und Arginin. Histidin wurde im eindimensionalen Papierchromatogramm durch diazotierte Sulfanilsäure erkannt[18]. Arginin wurde mit der *Sakaguchi*-Reaktion nachgewiesen[23]. Zuerst wurde mit der α-Naphthollösung besprüht und nach kurzem Trocknen mit Hypobromit.

Zweidimensionale Papierchromatogramme. Die zweidimensionalen Papierchromatogramme wurden auf *Whatman*-Filtrierpapierbögen Nr. 1 (57 × 46 cm) in *Dent*-Kästen[24] ausgeführt. Zuerst wurde in der Längsrichtung des Papiers mit einem basischen Gemisch (Butanol-Pyridin-Wasser 1 : 0,6 : 1) unter Zugabe von 2 Tropfen einer 33%igen Diäthylaminlösung in die Kammer entwickelt. Nach sorgfältiger Trocknung wurde das Ende des Bogens, gegen das das Lösungsmittel gewandert war, weggeschnitten. Damit wurde be-

---

[21] *Z. Dische*, Mikrochem. **7**, 33 (1929).
[22] *H. M. Winigard* und *G. Toennies*, Science (New York) **108**, 506 (1948).
[23] *C. J. Weber*, J. biol. Chemistry **86**, 217 (1930).
[24] *C. E. Dent*, Biochemic. J. **43**, 169 (1948).

zweckt, daß die dort befindlichen, dem oberen Teil des Papiers entstammenden Verunreinigungen, die eine Verzerrung der Lösungsmittelfront bewirken, entfernt werden. In der zweiten Richtung wurde sodann mit Phenol-0,2% Ammoniak entwickelt[20]. Diese Reihenfolge der Lösungsmittel erschien uns geeigneter, als die von *Dent* angegebene[24], da so eine geringere Verzerrung der Flecken eintrat. Die Sichtbarmachung der Aminosäuren wurde durch Besprengen mit einer 0,2%igen Ninhydrinlösung bewirkt (Abb. 5).

Abtrennung der aromatischen Aminosäuren aus dem Hydrolysat durch Adsorption an Kohle. Für diese Versuche wurde ein Hydrolysat verwendet, das aus 40 mg ausdialysierter Ausgangssubstanz dargestellt worden war. Als Aktivkohle verwendeten wir das Präparat „Carbo adsorbens granulatus" der Firma *Merck*, das entsprechend den Angaben von *Schramm*[25] vorbehandelt worden war. Die Filtrationsgeschwindigkeit unseres Präparats war jedoch geringer als die der in der Literatur beschriebenen. Das Hydrolysat wurde zur Trockene eingedampft und in 5 ccm 5%iger Essigsäure aufgenommen. Nach Reduktion des Cystins mit H_2S in der Wärme wurde an 2,5 g vorbehandelter Aktivkohle adsorbiert und die nichtaromatischen Aminosäuren mit 75 ccm 5%iger Essigsäure eluiert. Zur darauffolgenden Elution der aromatischen Aminosäuren verwendeten wir heiße 20%ige Essigsäure, der wenige Tropfen frisch dest. Phenol zugefügt worden waren. Es wurde mit insgesamt 100 ccm Lösungsmittel eluiert und nach Eindampfen auch von dieser Fraktion ein Chromatogramm aufgenommen (Abb. 6).

---

[25] *G. Schramm* und *J. Primosigh*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 417 (1944).

Über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff II.[1]

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 27. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

In Publikation I habe ich den Fall behandelt, daß die oxydative Wirksamkeit des Sauerstoffs lediglich auf Oxydation von X zu X^+ beschränkt sei[2], daß also ausschließlich die Reaktion

$$O_2 + 4\,X + 4\,H^+ \rightarrow 4\,X^+ + 2\,H_2O \qquad (\alpha)$$

stattfinde. Wir wissen nun aber aus einer sehr umfangreichen, insbesondere älterer Zeit entstammenden Literatur, daß vielfach gleichzeitig

---

[1] Die kürzlich erschienene Publikation Mh. Chem. 82, 39 (1951) sei als I bezeichnet. Man wird aus deren Inhalt erkannt haben, daß daselbst nicht über „den", sondern über „einen" mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff berichtet wird, dessen Gestaltung dort zuzutreffen scheint, wo die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkalität ansteigt. Aus Versehen wurde die beabsichtigte Abänderung der Überschrift von I unterlassen. — Wie ich an anderer Stelle ausführe, ist kaum zu erwarten, daß bei der Weite der möglichen Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Aufnahme von Sauerstoff einer einheitlichen Formulierung fähig ist; erfolgt diese Aufnahme nicht geradezu über Parallellinien, von denen bald die eine, bald die andere hervorzutreten vermag, so dürfte sie über einen so stark verästelten Mechanismus vor sich gehen, daß das wechselnde Ausmaß der Aufteilungen des gesamten Reaktionsablaufes längs seiner Zweige jeweils einen scheinbaren Wechsel des Mechanismus vorzutäuschen vermag. Die Literatur weist Fälle auf, in denen es steigende Azidität ist, die Sauerstoffaufnahme begünstigt. Ich beabsichtige, auf diesen Punkt in anderem Zusammenhange zurückzukommen.

[2] Die Formulierung $X \rightarrow X^+$ bedeutet natürlich keineswegs eine Einschränkung in der Zusammensetzung des tatsächlichen Oxydationsprodukts; läge z. B. Anlagerung eines O-Atoms vor, so würde gemäß der angenommenen Schreibweise der betreffende Oxydationsschritt lauten:

$$X + O^- \rightarrow XO^-,$$

$$XO^- + O^- \rightarrow XO + O^{2-}.$$

Wasserstoffsuperoxyd bzw. Peroxydbildung[3] eintritt. Soweit dies der Fall ist, liegen stöchiometrisch zwei Parallelreaktionen vor, die wir entweder als (α) und (β):

$$O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2O_2^{4} \qquad (\beta)$$

oder als (α) und (γ):

$$O_2 + 2\,X + 2\,H^+ \rightarrow 2\,X^+ + H_2O_2 \qquad (\gamma)$$

anschreiben können; während unabhängig von der Art der Beschreibung

$$\frac{d(X^+)}{dt} = -\frac{d(X)}{dt} = -\frac{d(H^+)}{dt},$$

gilt dies nicht für die Sauerstoff-Stöchiometrie:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{1}{4}\left(\frac{d(X^+)}{dt}\right)_{(\alpha)} + \frac{1}{2}\left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{(\beta)} = \frac{1}{4}\left(\frac{d(X^+)}{dt}\right)_{(\alpha)} + \left(\frac{d(H_2O_2)}{dt}\right)_{(\gamma)}.$$

In Hinblick auf das vorausgesetzte Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd fügt sich den in I erörterten Teilschritten (1), (2), (3) noch ein vierter Teilschritt an:

$$k_4; \quad 2\,O^- \rightarrow O_2^{2-}\ ^{5}, \qquad (4)$$

und dem dort gegebenen Ausdruck für $\frac{d(X^+)}{dt}$ gesellt sich zu:

$$\frac{d(H_2O_2)}{dt} = k_4\,[O^-]^2.$$

Bezeichnen wir wieder die (quasi-) stationären Konzentrationen von O_2^- und O^- mit ζ und η, so lauten nunmehr die Stationäritätsbedingungen:

für ζ: $\quad \varkappa\, p\,[O^{2-}] = \{\varkappa'\,\eta + k_1\,[X] + k_3\,[X^+]\}\,\zeta,$

für η: $\quad \varkappa\, p\,[O^{2-}] + 2\,k_1\,[X]\,\zeta = \{\varkappa'\,\zeta + k_2\,[X] + k_4\,\eta\}\,\eta,$

die nun nicht mehr zu Proportionalität zwischen ζ und η, sondern zu dem Zusammenhang

$$\eta = \frac{\gamma_2}{2\,k_4}\left[\sqrt{4\,k_4\frac{3\,\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2^2}\,\zeta + 1} - 1\right]$$

führen; die weitere Rechnung ist durchführbar, ist aber so kompliziert, daß durchsichtige Ausdrücke für ζ und η und in weiterer Folge für die Geschwindigkeiten von (α) und (β) nicht erhalten werden.

---

[3] Die weiteren Ausführungen behandeln lediglich Bildung und Bestand von Wasserstoffsuperoxyd.

[4] Die an Zunahme von freier Energie gebundene Reaktion (β) bietet sich formal naturgemäß nur unter der Voraussetzung dar, daß Reaktion (γ) unter Abnahme an freier Energie zu verlaufen vermag. Über H_2O_2 führende Weiterbildung von Peroxyd bringt einen weiteren Abfall an freier Energie mit sich.

[5] $$O_2^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons H_2O_2.$$

Liegt (γ) allein vor, so teilt sich der Sauerstoff zu gleichen Äquivalenten zwischen X^+ und H_2O_2 auf. Unterbleibt Rückreduktion[6], so folgen dem Primärschritte

$$\varkappa;\quad O_2 + O^{2-} \overset{7}{\rightleftarrows} O_2^- + O^-;\quad \varkappa'$$

die Teilschritte

$$k_1;\quad X + O_2^- \rightarrow X^+ + O_2^{2-}\ ^{5,8},$$

$$k_2;\quad X + O^- \rightarrow X^+ + O^{2-}.$$

Für die Geschwindigkeit der nunmehr voraussetzungsgemäß isolierten Reaktion (γ) folgt daher

$$\frac{d(X^+)}{dt} = [X]\{k_1[O_2^-] + k_2[O^-]\}.$$

Bezeichnen wir wieder die stationären Konzentrationen von O_2^- und O^- mit ζ und η, so gilt die Stationäritätsbedingung:

$$\varkappa p[O^{2-}] = \{\varkappa'\eta + k_1[X]\}\zeta = \{\varkappa'\zeta + k_2[X]\}\eta,$$

demnach

$$\eta = \frac{k_1}{k_2}\zeta = \varrho\zeta$$

und weiterhin

$$\varkappa p[O^{2-}] = A = \varkappa'\varrho\zeta^2 + k_1[X]\zeta;$$

hieraus erhalten wir

$$\zeta, (\eta) = \frac{k_2,(k_1)}{2\varkappa'}[X]\left\{\sqrt{\frac{4\varkappa'}{k_1k_2}\frac{A}{[X]^2} + 1} - 1\right\}$$

und für die Oxydationsgeschwindigkeit

$$\frac{d(X^+)}{dt} = 2\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \frac{k_1k_2}{\varkappa'}[X]^2\left\{\sqrt{\frac{4\varkappa'}{k_1k_2}\frac{A}{[X]^2} + 1} - 1\right\}.$$

---

[6] Also unter Fortfall des Teilschrittes (3); (siehe I). Ein solcher ist wohl erstmalig von *F. Haber* erwogen worden, wie mir erst nachträglich bekannt geworden ist; siehe *J. Weiß*, Naturwiss. **23**, 64 (1935); Trans Faraday Soc. **31**, 668 (1935). — Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß das Radikal-Ion O_2^- bereits in einer aus dem *Haber*schen Karlsruher Institut stammenden Arbeit von *G. Just*, Z. physik. Chem. **63**, 385 (1908), das Radikal-Ion O^- bereits im Kreise *G. Bredigs* von *H. T. Calvert*, Z. physik. Chem. **38**, 513 (1902), diskutiert worden ist.

[7] Der Doppelpfeil $\rightleftarrows$ bedeutet maßgeblichen Bestand der Gegenreaktion. In Publikation I ist dieses Zeichen verdruckt; an Stelle von $\rightleftharpoons$ ist $\rightleftarrows$ zu setzen.

[8] Bei lediglich intermediärer Zwischenbildung von O_2^{2-} zugunsten der Oxydation einer zweiten, durch Sauerstoff praktisch nicht oxydablen Molgattung liegt sogenannte Sauerstoffaktivierung vor unter Aufteilung des oxydierenden Sauerstoffs zu gleichen Teilen zwischen beiden Molgattungen.

Extreme:

$$\frac{4\,\varkappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} \ll 1, \quad \frac{d(X^+)}{dt} = 2A = 2\,\varkappa^* \frac{p}{[H^+]^2};$$

$$\frac{4\,\varkappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} \gg 1, \quad \frac{d(X^+)}{dt} = 2\sqrt{\frac{\varkappa^*}{\varkappa'} k_1 k_2}\,\frac{[X]}{[H^+]}\sqrt{p}.$$

Zusammenfassung.

In Verfolg der Publikation I wird Mechanismus und Kinetik für Oxydation durch Sauerstoff unter Wasserstoffsuperoxyd-Bildung entwickelt.

Die Umsetzung von N-Methyl-α-pyrrolidon und N-Methyl-α-piperidon mit $LiAlH_4$ zu den ω-Methylaminoaldehyden. Synthesen von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin.

Von

F. Galinovsky, A. Wagner und R. Weiser.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Während man bisher bei der Einwirkung von überschüssigem $LiAlH_4$ auf Lactame nur die sauerstoff-freien Basen erhalten hatte[1], haben wir, wie schon in einer kurzen Mitteilung berichtet wurde[2], bei der Umsetzung von einigen Lactamen mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ gefunden, daß die Reduktion auch bei einer noch sauerstoff-hältigen Zwischenstufe festgehalten werden kann. Diese Umsetzung entspricht der bei der Einwirkung von *Grignard*-schen Verbindungen auf manche Lactame beobachteten Bildung von tertiären Alkoholen, bzw. von durch Wasserabspaltung daraus entstandenen ungesättigten Verbindungen. So konnten *Winterfeld* und *Petkow*[3] bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Lupanin (I) das Carbinol (II) erhalten, das unter Wasserabspaltung leicht in die ungesättigte Verbindung (III) übergeht. Auch bei der Umsetzung von Propylmagnesiumbromid mit N-Methyl-α-pyrrolidon[4] und N-Methyl-α-piperidon[5] wurden die α,β-ungesättigten, in α-Stellung propyl-substituierten Derivate erhalten.

---

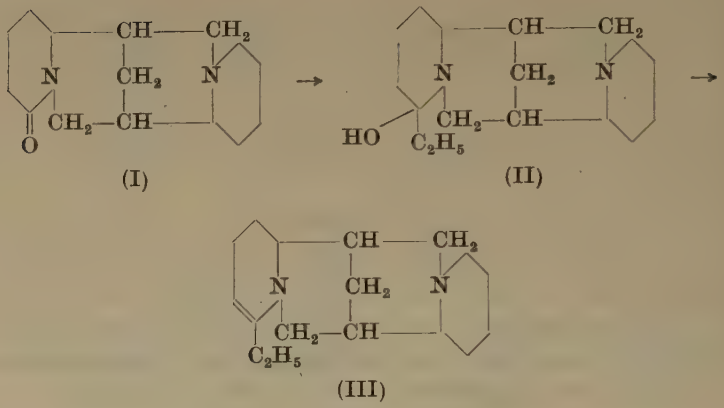
[1] Siehe z. B. *P. Karrer* und *P. Portmann*, Helv. chim. Acta **31**, 2088 (1948). — *G. R. Clemo, R. Raper* und *W. S. Short*, J. chem. Soc. London **1949**, 663.

[2] *F. Galinovsky* und *R. Weiser*, Exper. **6**, 377 (1950).

[3] *K. Winterfeld* und *P. Petkow*, Chem. Ber. **82**, 156 (1949).

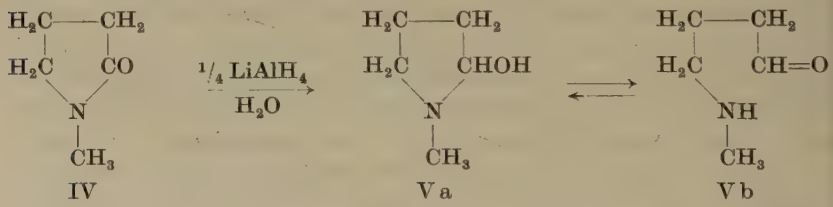
[4] *R. Lukeš*, Coll. Trav. chim. Tschécoslov. **2**, 531 (1930); Chem. Zbl. **1931 I**, 2476.

[5] *R. Lukeš* und *M. Smetáčková*, Coll. Trav. chim. Tschécoslov. **6**, 231 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 1462.



(I) (II) (III)

Da sich $LiAlH_4$ bei manchen Reaktionen wie eine *Grignard*-Verbindung verhält, wäre bei der Einwirkung von $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ auf ein Lactam der sekundäre Alkohol zu erwarten, der aber die Aldehydammoniakform des entsprechenden ω-Amino-aldehyds vorstellt. Am Beispiel des N-Methyl-α-pyrrolidons erläutert, würde also die Umsetzung dieses Lactams (IV) mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ zum γ-Methylamino-butyraldehyd (Vb) (Va = Aldehydammoniakform) führen.

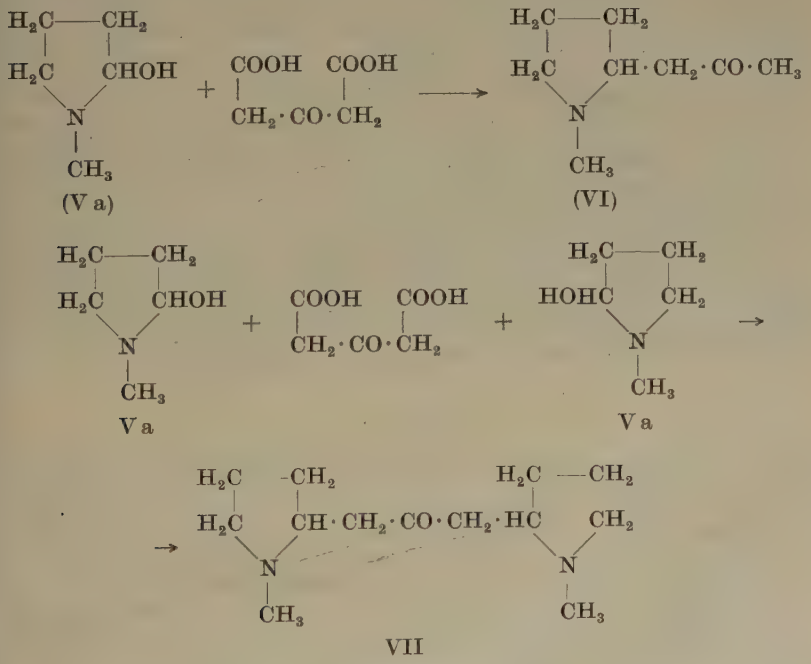


IV Va Vb

Wir führten nun die Umsetzung von N-Methyl-α-pyrrolidon und dann in gleicher Weise von N-Methyl-α-piperidon mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ so durch, daß wir die absolut-ätherische Lösung von $LiAlH_4$ zu der ätherischen Lösung des Lactams zufließen ließen. Bei der darauffolgenden Hydrolyse wurden Reaktionsprodukte erhalten, deren Eigenschaften denen der zu erwartenden Aminoaldehyde völlig entsprachen. Die ω-Aminoaldehyde und ihre am Stickstoff alkylierten Derivate sind, soweit bekannt, unbeständige Substanzen von starkem Reduktionsvermögen, auch ihre Salze sind leicht zersetzlich, von einfachen Derivaten sind nur die Acetale beständig. Die aus N-Methyl-α-pyrrolidon und N-Methyl-α-piperidon erhaltenen Produkte besaßen das Reduktionsvermögen und die Unbeständigkeit der ω-Aminoaldehyde, besonders auch die Tendenz zur Bildung dimerer Kondensationsprodukte. So wurde bei dem Versuch, den aus N-Methyl-α-piperidon erhaltenen

δ-Methylamino-valeraldehyd mit alkohol. Salzsäure in das Acetal überzuführen, nur ein dimeres, ungesättigtes Kondensationsprodukt erhalten.

Ein weiterer sicherer Beweis dafür, daß bei der Umsetzung der beiden Lactame mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ die am Stickstoff methylierten ω-Aminoaldehyde gebildet werden, wurde durch ihr Kondensationsvermögen mit Acetondicarbonsäure gemäß dem zuerst von *R. Robinson*[6] angegebenen Schema einer zellmöglichen Bildung von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin erbracht. Nach *Robinson* kann die zellmögliche Bildung von Hygrin (VI) und Cuskhygrin (VII) durch Kondensation des γ-Methylamino-butyraldehyds (Vb) mit Acetondicarbonsäure mit nachfolgender Abspaltung von CO_2 erfolgen. Ebenso wäre die Bildung von Methylisopelletierin (X) aus δ-Methylamino-valeraldehyd (IX) und Acetondicarbonsäure (Acetessigsäure) zu erklären.



(V a) (VI)

V a V a

VII

Diese Annahmen konnten aber wegen der Unzugänglichkeit der beiden ω-Methylaminoaldehyde experimentell lange Zeit nicht verwirklicht werden. Erst vor kurzem gaben *Anet*, *Hughes* und *Ritchie*[7] in kurzen Mitteilungen an, daß ihnen die experimentelle Durchführung

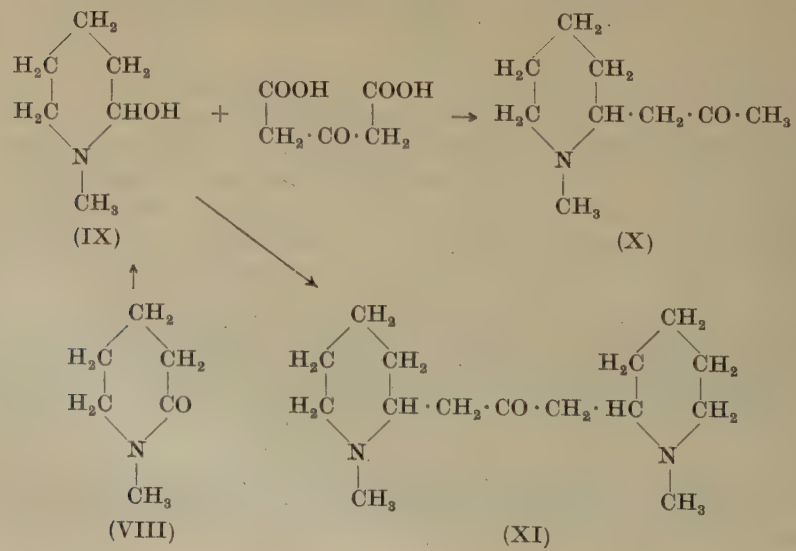
[6] J. chem. Soc. London **111**, 876 (1917); **1936**, 1079.

[7] *E. Anet*, *G. K. Hughes* und *E. Ritchie*, Nature (London) **163**, 289 (1949); **164**, 501 (1949).

aller dieser Synthesen gelungen ist. Sie stellten die Aminoaldehyde durch vorsichtige Verseifung der Acetale dar. (Experimentelle Einzelheiten wurden unseres Wissens noch nicht veröffentlicht.)

Zur Synthese von Hygrin und Cuskhygrin haben wir die ätherische Lösung nach Einwirkenlassen von $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ auf N-Methyl-α-pyrrolidon mit einer wäßrigen Lösung von 1 Mol Acetondicarbonsäure, die mit Phosphatpuffer auf pH 7 gehalten wurde, versetzt und die vom Äther im Vak. befreite Lösung 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Abspaltung von CO_2 und erschöpfender Extraktion der sauren Lösung mit Äther wurde durch Extraktion der alkalisch gemachten Lösung mit Äther ein Basengemisch erhalten, das sich durch Destillation in zwei Verbindungen zerlegen ließ, die nach ihren Eigenschaften und den Schmp. ihrer Salze mit d,l-Hygrin und Cuskhygrin identisch waren. Auf N-Methyl-α-pyrrolidon berechnet, betrug die Ausbeute an Hygrin 47%, die an Cuskhygrin 14% d. Th. Bei Verwendung von $^1/_2$ Mol Acetondicarbonsäure, aber sonst in gleicher Weise durchgeführter Reaktion wurde als Hauptprodukt Cuskhygrin (39% d. Th.) gewonnen. Man kann also in einem Reaktionsgang von dem leicht zugänglichen N-Methyl-α-pyrrolidon (IV) aus in guter Ausbeute zu Hygrin (VI) und Cuskhygrin (VII) gelangen.

In völlig gleicher Weise konnte der aus dem N-Methyl-α-piperidon (VII) mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ entstandene δ-Methylamino-valeraldehyd (IX) mit Acetondicarbonsäure umgesetzt werden, wobei nach der CO_2-Abspaltung wieder ein Basengemisch erhalten wurde, welches aus Methylisopelletierin (X) und der dem Cuskhygrin analogen Verbindung, dem 1,3-Di-[N-methyl-α-piperidyl]-propanon-(2) (XI), bestand.



Es ergeben sich also, ausgehend vom N-Methyl-α-pyrrolidon und N-Methyl-α-piperidon, sehr einfache Synthesen der Alkaloide Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin, für die bisher nur meist schwierigere, mehrstufige Synthesen bekannt waren[8]. Die Ausbeuten an den Basen lassen weiters darauf schließen, daß die Umsetzung der Lactame mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ zu mindestens 60 bis 70% zu den ω-Methylaminoaldehyden führt. Die Bildung der sauerstoff-freien Basen, also von N-Methyl-pyrrolidin und -piperidin, wurde bei diesen Versuchen kaum beobachtet, wohl wurden aber immer geringe Mengen des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Wir versuchten schließlich, die geschilderten Reaktionen auf das α-Piperidon zu übertragen, um von ihm zum δ-Aminovaleraldehyd und dann zum Isopelletierin und anderen Alkaloiden, deren zellmögliche Synthese von diesem Aminoaldehyd ausgehen kann, zu kommen. Während bei der Reaktion von α-Piperidon mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ entsprechend der primären Reaktion des $LiAlH_4$ mit der NH-Gruppe des α-Piperidons nach der Hydrolyse nur Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, konnte aus dem Reaktionsprodukt des Lactams mit $^1/_2$ Mol $LiAlH_4$ durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure Isopelletierin wohl in geringer Menge erhalten werden, als Hauptprodukt entstand aber Piperidin. Die Umsetzung der berechneten Menge $LiAlH_4$ mit α-Piperidon bleibt also im Gegensatz zu der mit N-Methyl-α-piperidon nicht bei der Stufe des Aminoaldehyds stehen, sondern geht großteils unter Bildung der sauerstoff-freien Base weiter und ist daher für eine praktische Herstellung des δ-Aminovaleraldehyds (zumindest bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen) nicht brauchbar.

Experimenteller Teil.

Synthesen von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin.

Allgemeine Vorschrift: Die als Ausgangsstoffe verwendeten Lactame wurden frisch destilliert und im Vakuumexsikkator über P_2O_5 aufgehoben. — Zu einer Lösung des Lactams in absol. Äther (zirka 20 ml pro g Lactam) wurde bei Zimmertemp. unter Schütteln oder mechanischer Rührung eine Lösung der berechneten Menge $LiAlH_4$ + 20% Überschuß (das $LiAlH_4$ war zirka 90%ig; ein 20%iger Überschuß erwies sich zur Erzielung einer guten Ausbeute am zweckmäßigsten) langsam zugefügt. Hierbei entstand ein dichter weißer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe der $LiAlH_4$-Lösung wurde 1 Std. am Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung eine Lösung der berechneten Menge Acetondicarbonsäure (bei der Synthese von Hygrin und Methylisopelletierin noch dazu 20% Über-

[8] *Th. A. Henry*, The Plant Alkaloids, 4. Aufl. London: J. & A. Churchill Ltd. 1949. S. 102 (Hygrin), 57/58 (Methylisopelletierin). — *H.-G. Boit*, Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933. Berlin: Akademie-Verlag. 1950. S. 21 (Hygrin), 21/22 (Cuskhygrin), 54, 402 (Methylisopelletierin).

schuß) in Phosphatpuffer vom pH 7 (zirka 75 ml pro g Acetondicarbonsäure) und die zur Neutralisation der Acetondicarbonsäure nötige Menge n-NaOH (abzüglich der Menge, die dem bei der Hydrolyse gebildeten LiOH entspricht) langsam zugefügt, der Äther im Vak. entfernt und das Gemisch 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde mit 2 n-HCl deutlich kongosauer gemacht und die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung erwärmt. Die nunmehr völlig klare Lösung wurde im Vak. eingeengt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die Ätherlösung hinterließ jeweils ein gelbliches Öl, das sich zum Großteil als Ausgangsmaterial erwies. Dann wurde die wäßr. Lösung stark alkalisch gemacht und wieder erschöpfend ausgeäthert. Die so gewonnenen Rohbasen wurden durch fraktionierte Vakuumdestillation getrennt.

In der Tabelle 1 sind die bei den einzelnen Versuchen verwendeten Mengen an Ausgangsmaterial bzw. an Reagenzien sowie die erzielten Ausbeuten an den synthetischen Produkten angeführt.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Lactam	g Lactam	g $LiAlH_4$ (Mole)	g Acetondicarbsre. (Mole)	ml Pufferlösung	ml n-NaOH	g saurer Extrakt	g bas. Extrakt	g Hauptprodukt	% Ausbeute	g Nebenprodukt	% Ausbeute
1	N-Methyl-α-pyrrolidon	1,22	0,16 (1/4)	2,05 (1)	150	24	0,17	1,05	0,82 Hygrin	47	0,19 Cuskhygrin	14
2	N-Methyl-α-pyrrolidon	1,28	0,16 (1/4)	0,90 (1/2)	80	8	0,10	0,94	0,57 Cuskhygrin	39	0,33 Hygrin	18
3	N-Methyl-α-piperidon	2,15	0,23 (1/4)	3,10 (1)	200	37	0,39	1,64	1,20 Methylisopelletierin	43	0,32 (XI)	13
4	N-Methyl-α-piperidon	1,30	0,11 (1/4)	0,85 (1/2)	100	9	0,20	0,90	0,60 (XI)	44	0,25 Methylisopelletierin	14
5	α-Piperidon	0,75	0,19 (1/2)	1,25 (1)	100	12	0,11	0,42	0,04 Isopelletierin	4	0,32 Piperidin	50

Vers. 1 — Hygrin.

Die Rohbasen wurden im Kugelrohr bei 10 Torr destilliert, wobei als 1. Fraktion ein farbloses Öl bei 80 bis 90° Luftbadtemp. überging, während die 2. Fraktion bei 150 bis 160° destillierte. Der tiefer siedende Anteil erwies sich als Hygrin (VI).

Pikrat. Dieses wurde in ätherischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp. lag bei 149 bis 151°. Keine Erniedrigung im Gemisch mit dem Pikrat des d,l-Hygrins.

$C_{14}H_{18}O_8N_4$. Ber. C 45,38, H 4,90. Gef. C 45,56, H 4,91.

Oxim. Dieses wurde, wie bei *Späth* und *Kittel*[9] beschrieben, gewonnen, 2mal im Hochvak. destilliert und aus Äther umgelöst. Schmp. 123 bis 124°. Der Mischschmp. mit Hygrinoxim lag bei der gleichen Temp.

Oximpikrat. Die ätherische Lösung des reinen Oxims wurde mit ätherischer Pikrinsäure versetzt und das ausfallende Pikrat aus wenig heißem Alkohol umgelöst. Schmp. 158 bis 159°. Im Gemisch mit Hygrinoxim-pikrat keine Erniedrigung des Schmp.

Die zweite Fraktion war Cuskhygrin (VII). Die Identifizierung ist bei Vers. 2 beschrieben.

Vers. 2 — Cuskhygrin.

Die Aufarbeitung des basischen Extraktes erfolgte wie bei Vers. 1 beschrieben. Von der höher siedenden Fraktion wurden folgende Derivate hergestellt:

Dipikrat. In ätherischer Lösung gefällt und aus heißem Wasser umgelöst. Schmp. (u. Zers.) 211 bis 212°. Der Mischschmp. lag bei der gleichen Temp.

Dipikrolonat[10]. Die Base wurde in methylalkohol. Lösung mit der berechneten Menge Pikrolonsäure versetzt und das ausgeschiedene Salz aus CH_3OH umgelöst. Schmp. 217 bis 218° (u. Zers.), keine Depression im Gemisch mit Cuskhygrin-dipikrolonat.

Distyphnat[10]. Die Base wurde mit der berechneten Menge Styphninsäure in heißem Alkohol zur Reaktion gebracht. Der an der Wand haftende Niederschlag wurde aus Alkohol-Aceton (1 : 1) umgelöst. Schmp. 206° (u. Zers.), auch im Gemisch mit Cuskhygrin-distyphnat.

Vers. 3 — Methylisopelletierin.

Das Basengemisch wurde in 2 Fraktionen zerlegt. Die 1. ging im Wasserstrahlvak. bei 110 bis 120° (Luftbad) über, die 2. bei derselben Temp. bei 0,1 Torr. Beide Fraktionen waren farblose Öle. — Der tiefer siedende Anteil war Methylisopelletierin (X) und lieferte folgende Derivate:

Pikrat. In ätherischer Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 157 bis 158°, ebenso der Mischschmp.

$C_{15}H_{20}O_8N_4$. Ber. C 46,85, H 5,22. Gef. C 46,93, H 5,23.

Hydrochlorid. Die Base wurde in Aceton gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge konz. HCl versetzt. Die Lösung wurde im Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit Aceton angerieben. Das Kristallisat schmolz bei 158°. Der Mischschmp. mit der Vergleichssubstanz lag bei 157 bis 158°.

Goldsalz. Die Base wurde in salzsaurer Lösung mit einer 10%igen Lösung von $HAuCl_4$ bis zur vollständigen Fällung versetzt. Das Goldsalz wurde aus wenig Wasser umgelöst. Schmp. 113°, der Mischschmp. lag bei der gleichen Temp.

---

[9] *E. Späth* und *F. Kittel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 942 (1943).
[10] *E. Späth* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. **79**, 126 (1948).

Die höhere Fraktion wurde, wie bei Vers. 4 beschrieben, als Dipikrat charakterisiert.

Vers. 4.

Trennung des Basengemisches wie bei Vers. 3. — Die höher siedende Fraktion, das 1,3-Di-[N-methyl-α-piperidyl]-propanon-(2) (XI), gab mit Pikrinsäure ein Dipikrat.

Dipikrat. Die Base wurde in ätherischer Lösung mit überschüssiger Pikrinsäure gefällt und das Salz aus Wasser umgelöst. Schmp. 206 bis 207° (u. Zers.).

$C_{27}H_{34}O_{15}N_8$. Ber. C 45,60, H 4,82, N 15,77. Gef. C 45,52, H 4,89, N 15,86.

Vers. 5.

Das stark nach Piperidin riechende Basengemisch wurde zunächst bei Normaldruck auf 120° (Luftbad) erhitzt, wobei das Piperidin überging. Es blieb nur ein geringer Rückstand, der im Wasserstrahlvak. bei 90 bis 100° destillierte und als Isopelletierin identifiziert werden konnte.

Pikrat. In ätherischer Lösung gefällt und mehrmals aus Alkohol umgelöst. Schmp. 149°, der Mischschmp. mit dem Pikrat von auf anderem Wege synthetisch erhaltenen d,l-Isopelletierin lag bei 148 bis 149°.

$C_{14}H_{18}O_8N_4$. Ber. C 45,38, H 4,90. Gef. C 45,38, H 4,89.

Pikrolonat. In methylalkohol. Lösung hergestellt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmp. 185 bis 186°; der Mischschmp. mit Isopelletierin-pikrolonat lag bei der gleichen Temp.

Eine Erhöhung der Ausbeute an Isopelletierin gelang weder durch Anwendung von weniger oder mehr als $^1/_2$ Mol $LiAlH_4$ noch durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure bei pH 11.

Versuch zur Isolierung des δ-Methylamino-valeraldehyds.

1,10 g N-Methyl-α-piperidon wurden, wie oben beschrieben, mit 0,12 g $LiAlH_4$ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 g Eiswasser zersetzt und die ätherische Lösung abgegossen.

Ein Teil der ätherischen Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Äther im Vak. entfernt. Die wäßrige Lösung entfärbte $KMnO_4$ beim Zusatz von Schwefelsäure und reduzierte eine ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung schon bei Zimmertemp., rascher in der Hitze, sowie auch *Fehling*sche Lösung.

Ein weiterer Teil der Ätherlösung wurde mit Pikrinsäure versetzt. Das entstandene Pikrat war zum Großteil ölig und konnte auch bei Umlösungsversuchen nicht kristallisiert erhalten werden.

Aus dem 3. Teil der Ätherlösung wurde durch Abdampfen des Äthers ein Öl erhalten, das bei 10 Torr und 100 bis 105° (Luftbad) überging. Es färbte sich nach kurzem Stehen bräunlich. Die destillierte Verbindung zeigte keinerlei Kondensationsvermögen mehr gegen Acetondicarbonsäure. Nach den Eigenschaften handelte es sich um ein dimeres Kondensationsprodukt. Eine weitere Untersuchung der Verbindung wurde nicht durchgeführt.

Versuch zur Darstellung des δ-Methylamino-valeraldehyd-diäthylacetals.

1,46 g N-Methyl-α-piperidon wurden in der üblichen Weise mit 0,15 g $LiAlH_4$ umgesetzt. Dann wurde unter Kühlung mit alkohol. HCl zersetzt

und analog der Vorschrift von *Harries* und *Düvel*[11] weitergearbeitet. Das so erhaltene Öl (0,63 g) ging im Wasserstrahlvak. bei 95 bis 100° Luftbadtemp. über, während 0,19 g zähes Harz zurückblieben. Die Äthoxylbestimmung verlief völlig negativ. Das Destillat zeigte basische Eigenschaften, entfärbte schwefelsaure $KMnO_4$-Lösung und reduzierte ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung. In methylalkohol. Lösung konnte ein zunächst öliges Pikrolonat erhalten werden, das nach längerem Stehen kristallisierte. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte es einen Schmp. von 155 bis 156°. Die Analyse des Pikrolonates wies darauf hin, daß die Base sauerstoff-frei ist und die Formel $C_6H_{11}N$ oder die doppelte Formel besitzt.

$C_{12}H_{22}N_2 \cdot C_{20}H_{16}O_{10}N_8$. Ber. C 53,18, H 5,30. Gef. C 53,21, H 5,39.

Bei der katalytischen Hydrierung erwies sich die Verbindung als ungesättigt. 0,385 g Base wurden in n/10 HCl gelöst und in Gegenwart von 0,4 g 10%iger Pd-Tierkohle hydriert. Nach 20 Min. war die Wasserstoffaufnahme beendet, der Verbrauch betrug 44 ml (0°, 760 Torr). Für $C_{12}H_{22}N_2$ und 1 Doppelbindung läßt sich ein Verbrauch von 42,5 ml H_2 berechnen. Nach diesen Ergebnissen, auch dem Sdp. der Base, lag also ein dimeres Kondensationsprodukt mit einer durch H_2O-Abspaltung entstandenen Doppelbindung vor. Eine weitere Untersuchung der Verbindung und ihres Hydrierungsproduktes wurde nicht durchgeführt.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.

Pflanzliche Stoffwechselprodukte als Mitosegifte.

I. Mitosehemmende und -störende Substanzen in wäßrigen Auszügen aus *Allium cepa* (Speisezwiebel).

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Keck und O. Hoffmann-Ostenhof.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Bei nach der Methodik von *Levan*[1] durchgeführten Versuchen über den Einfluß verschiedener chemischer Substanzen auf die Mitosevorgänge bei *Allium cepa* konnten wir feststellen, daß auch ein aus den Zwiebeln dieser Pflanze gewonnener Extrakt imstande ist, die Mitosen im Wurzelmeristem der gleichen Pflanze störend zu beeinflussen.

Methodik.

Der Extrakt wurde auf folgende Art bereitet: 200 g käuflich erhaltener Speisezwiebeln wurden nach Abziehen der trockenen Schale in kleine Stücke

[11] *C. Harries* und *F. Düvel*, Liebigs Ann. Chem. **410**, 65 (1915).

[1] *A. Levan*, Proceed. VIIIth intern. Congr. Genetics, Stockholm 1948 (Supplement zu Hereditas), S. 325. Lund. 1949.

zerschnitten, mit 750 ml Leitungswasser versetzt und im Waring-Blendor zerkleinert. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert und diente dann als Stammlösung zur Herstellung verschiedener Verdünnungen.

Die Einwirkung des unverdünnten Extrakts sowie von Verdünnungen mit Leitungswasser 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 16 und 1 : 32 wurden untersucht. Diese Lösungen wurden 4 Stdn. bzw. 24 Stdn. auf die Wurzeln kleiner Steckzwiebeln von *Allium cepa* einwirken gelassen. Darnach wurden die Wurzelspitzen 30 Min. lang in das Fixiergemisch 2 BD nach *La Cour* eingebracht, dann 10 Min. lang einer Hydrolyse mit 1 n HCl unterworfen, darauf der Nuclealreaktion von *Feulgen* unterzogen und schließlich zu Quetschpräparaten verarbeitet.

Ergebnisse.

Die beobachteten Effekte sollen an dieser Stelle nur kurz besprochen wer-

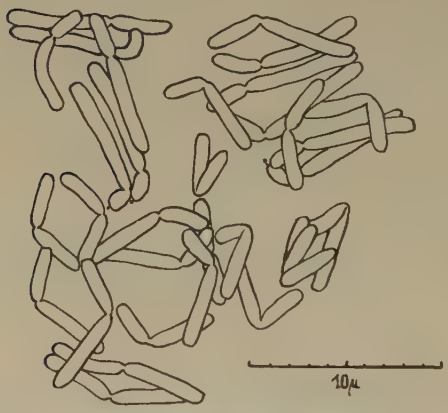


Abb. 1. Spindelgehemmte frühe Anaphase nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Zwiebelextrakt.

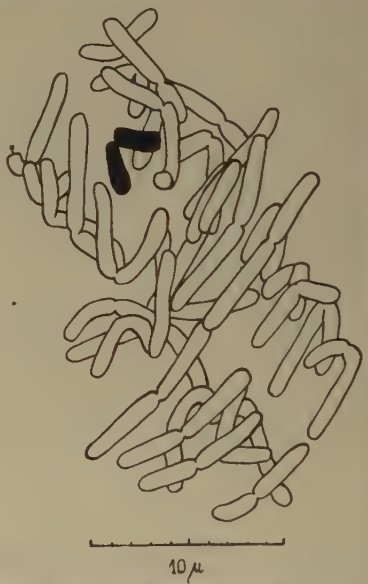


Abb. 2. Frühe Anaphase mit zwei Fragmenten (schwarz) nach 4stündiger Behandlung mit Zwiebelextrakt der Verdünnung 1 : 16.

den; eine genauere Beschreibung wird in einer cytologischen Fachzeitschrift erfolgen.

Im wesentlichen konnten zwei verschiedene Wirkungen festgestellt werden: In den mit höheren Extraktkonzentrationen (unverdünnt bis 1 : 2) behandelten Wurzelspitzen fanden sich nach 4 Stdn. fast ausschließlich spindelgehemmte Mitosen, welche aber nicht völlig dem Normaltypus der sogenannten c-Mitose entsprachen (Abb. 1); nach 24 Stdn. Einwirkung derselben Konzentrationen konnten überhaupt keine Mitosen mehr beobachtet werden; es zeigten sich teilweises Absterben der Wurzeln und Auftreten von Restitutionskernen.

Bei Anwendung der niedrigsten Konzentrationen hingegen (Verdünnungen 1 : 16 und 1 : 32) fanden sich sowohl nach 4stündiger als auch nach 24stündiger Behandlung sogenannte radiomimetische Effekte,

das heißt zirka 10% der Anaphasen wiesen Fragmente und infolge Centromerschädigung in der Äquatorialebene liegengebliebene Chromatiden auf. Sogenannte Pseudochiasmata *(Levan)* konnten nicht beobachtet werden. Bei einem hohen Prozentsatz der Anaphasen mit Fragmenten zeigte sich die Merkwürdigkeit, daß zwei stets gleich große, nahe beisammenliegende Bruchstücke zu beobachten waren (Abb. 2).

Die mittleren Konzentrationen (Verdünnungen 1 : 4 und 1 : 8) hatten nach 4stündiger Behandlung außer geringen Kontraktionen der Chromosomen keine beobachtbare Wirkung; nach 24 Stdn. waren hingegen ausschließlich Metaphasen mit überkontrahierten Chromosomen festzustellen, während anscheinend keine neuen Mitosen angelaufen waren. Die bei den niedrigsten Konzentrationen erhaltenen radiomimetischen Effekte konnten in diesem Konzentrationsbereich nur in Ausnahmsfällen beobachtet werden.

Die geschilderten Ergebnisse beziehen sich auf Versuche mit Extrakten aus mittelgroßen Zwiebeln mit braunen Schalen; andere in gleicher Weise untersuchte Zwiebelrassen zeigen die gleichen Erscheinungen in etwas verschiedenen Konzentrationsbereichen. Vorversuche ergaben, daß auch aus den Blättern der Pflanze ein qualitativ gleichartig wirkender Extrakt gewonnen werden kann.

Bei Weiterwachsenlassen der mit höheren Konzentrationen vorbehandelten Zwiebelwurzeln konnten wir gelegentlich das Auftreten sogenannter c-Tumoren, das heißt Schwellungen der Wurzeln unmittelbar hinter der Meristemzone beobachten.

Es mag an dieser Stelle erwähnt werden, daß unsere Zwiebelextrakte die beschriebenen Effekte nicht nur in Zellen der gleichen Pflanzenart verursachen; bei orientierenden Versuchen mit einer *Crocus*-Art konnte auch bei dieser Pflanze eine gleichartige Wirkung der Zwiebelextrakte festgestellt werden.

Versuche zur Aufklärung der chemischen Natur der für die geschilderten Effekte verantwortlichen Inhaltsstoffe des Zwiebelextrakts ergaben bisher, daß es sich um neutrale, thermostabile, ätherlösliche und wasserdampfflüchtige Stoffe handelt. Weitergehende Experimente in dieser Richtung sind noch im Gange. Über Versuche zur Feststellung einer radiomimetischen und mitosehemmenden Wirkung von bekannten Inhaltsstoffen der *Allium*-Arten wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

Diskussion.

Bei unseren Ergebnissen handelt es sich unseres Wissens das erstemal um einen Nachweis, daß Stoffwechselprodukte eines pflanzlichen Organismus imstande sind, auf die Mitosevorgänge derselben Pflanzenart einen Einfluß zu nehmen. Bei dem als Mitosegift wohlbekannten Colchicin

ist dies nicht der Fall; auf den Erzeuger des Alkaloids, *Colchicum autumnale*, bleibt die Substanz selbst in hohen Konzentrationen wirkungslos[2].

Die Frage, ob die für die Effekte verantwortlichen Substanzen in den Zellen bereits vorgebildet sind oder erst postmortal — etwa durch eine Enzymwirkung — entstehen, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Wenn es sich um eine postmortale Bildung handeln sollte, muß aber dieser Prozeß sehr schnell vor sich gehen, da schon nach 2 Stdn. Einwirkung eines frisch bereiteten Extrakts die geschilderten Erscheinungen beobachtet werden konnten. Ebenso ist die Frage ungelöst, ob es sich bei den für die Effekte verantwortlichen Faktoren um eine einzige oder mehrere Substanzen handelt; auf Grund verschiedener Beobachtungen erscheint uns das Zusammenwirken mehrerer Agentien für wahrscheinlicher, ohne aber einen schlüssigen Beweis für diese Annahme zu besitzen.

Die mögliche Bedeutung der von uns geschilderten Erscheinungen für das Zustandekommen von Spontanmutationen im Pflanzenreich wurde kürzlich von *D'Amato*, welchem Autor wir unsere Ergebnisse bereits vor der Veröffentlichung mitteilten, im Rahmen eines ausführlichen und theoretisch grundlegenden Übersichtsreferates[3] besprochen.

Für wertvolle Anregungen und fördernde Kritik danken wir Frau Dozent Dr. *E. Tschermak-Woess* vom Botanischen Institut der Universität Wien und Prof. Dr. *F. D'Amato*, Universität Pisa.

Pflanzliche Stoffwechselprodukte als Mitosegifte.

II. Diallyldisulfid, ein Bestandteil der Lauchöle, als mitosestörende Substanz.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **K. Keck.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Wie in der I. Mitt. dieser Reihe[1] berichtet wurde, sind Extrakte aus Speisezwiebeln imstande, Mitosevorgänge im Wurzelmeristem derselben Pflanze störend zu beeinflussen. Neben noch laufenden Versuchen zur Isolierung der für diese Effekte verantwortlichen Substanzen haben

[2] *A. Levan* und *E. Steinegger*, Hereditas **23**, 552 (1947).
[3] *F. D'Amato*, Caryologia **3**, 249 (1950).
[1] *K. Keck* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 559 (1951).

wir begonnen, einige bekannte Inhaltsstoffe der *Allium*-Arten auf eine etwaige Wirkung auf den Mitosevorgang zu prüfen. Wir konnten dabei feststellen, daß ein synthetisch gewonnenes Präparat des Diallyldisulfids, einer Substanz, deren Vorkommen in den Lauchölen seit langem bekannt ist, imstande ist, Effekte hervorzurufen, welche mit denjenigen vergleichbar sind, die wir bei der Behandlung mit den Zwiebelextrakten beobachten konnten. Das Diallylmonosulfid hingegen erwies sich in gleichartigen Versuchen als kaum aktiv.

Abb. 1. Spindelgehemmte Metaphase (typische c-Metaphase) nach 4stündiger Behandlung mit Diallyldisulfid in 10^{-3}-mol. Konzentration.

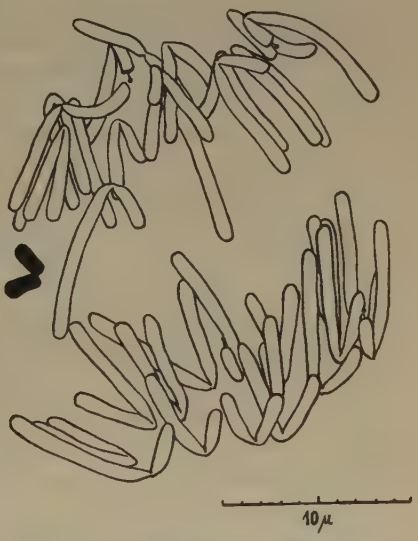


Abb. 2: Anaphase mit zwei Fragmenten nach 4stündiger Behandlung mit Diallyldisulfid in 10^{-5}-mol. Konzentration.

Methodik.

Diallyldisulfid und Diallylmonosulfid wurden nach *Blanksmaa*[2] aus Allylbromid und Natriumsulfid mit bzw. ohne Zusatz der stöchiometrisch entsprechenden Menge Schwefels dargestellt und durch Destillation gereinigt. Eine Mikroanalyse ergab die Abwesenheit sauerstoffhaltiger Verbindungen, was wir deshalb für wichtig erachten, da nach *Stoll* und *Seebeck*[3] das Oxyd des Diallyldisulfids, das sogenannte Allicin, eine biologisch wirksame und zwar als Antibioticum zu klassifizierende Substanz ist.

Die Einwirkung auf die Zwiebelwurzeln (Dauer 4 und 24 Stdn.) und die Herstellung der mikroskopischen Präparate erfolgte entsprechend der in der I. Mitt.[1] gegebenen Beschreibung.

Die äußerst geringe Löslichkeit der Diallylsulfide in Wasser machte die Herstellung einer Stammsuspension (10^{-2}-mol.) an Stelle einer Stammlösung notwendig, aus welcher die verschiedenen Verdünnungen (10^{-3}-, 10^{-4}-, 10^{-5}-mol.) gewonnen wurden.

---

[2] *J. J. Blanksmaa*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 121 (1901).

[3] *A. Stoll* und *E. Seebeck*, Exper. **3**, 114 (1947). — Vgl. auch *J. Cavalito* und *J. Bailey*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1950 (1944).

Ergebnisse und Diskussion.

Es konnten die folgenden Effekte beobachtet werden: Diallyldisulfid zeigte bei 4stündiger Behandlung in 10^{-3}-mol. Konzentration Hemmungen des Spindelmechanismus in den Mitosen des Wurzelmeristems von *Allium cepa*. Diese Effekte unterschieden sich aber von den bei Behandlung mit Zwiebelextrakten beobachteten Spindelhemmungen in morphologischer Hinsicht, da sie das typische Bild der sogenannten c-Mitose boten (Abb. 1). Nach 24stündiger Behandlung mit derselben Konzentration waren die Wurzeln abgestorben. Bei 10^{-4}-mol. Konzentration des Wirkstoffes fanden sich 2 bis 5% Chromosomenfragmentationen in den Mitosen, während die niedrigste untersuchte Konzentration (10^{-5}-mol.) eine weitaus stärkere gleichartige Wirkung erzielte; bis zu 18% der Anaphasen zeigten Chromosomenfragmente, wobei hier in gleicher Weise wie beim Zwiebelextrakt ein hoher Prozentsatz die Erscheinung symmetrisch an beiden Tochterchromatiden aufwies (Abb. 2).

Beim Diallylmonosulfid konnten wir bei Einwirkung der gleichen Konzentrationen nur in vereinzelten Fällen Fragmentationen beobachten.

Die Wirkung des Diallyldisulfids im *Allium*-Test erscheint uns im Hinblick auf die sehr ähnlichen Effekte der Extrakte aus Speisezwiebeln[1] von besonderem Interesse, wenngleich wir betonen müssen, daß bisher noch kein schlüssiger Grund zur Annahme vorliegt, daß die durch die Extrakte bewirkten Effekte allein oder auch nur zu einem Teil auf das Vorkommen von Diallyldisulfid in diesen Auszügen zurückzuführen sind. Versuche zur Klärung dieser Frage sowie solche über etwaige gleichartige Wirkungen anderer Bestandteile der Lauchöle und anderer Dialkyldisulfide sind im Gange.

Über γ,γ'-Dichlordipropyläther.

Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und **H. Krischai.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

In der homologen Reihe der *symmetrischen*, endständig chlorierten Äther wurden von den beiden ersten Gliedern [α,α'-Dichlordimethyläther[1] (*M*-Chlorex), bzw. β,β'-Dichlordiäthyläther[1] (Chlorex)] sowohl

[1] *H. Tschamler* und *H. Krischai*, Mh. Chem. **81**, 612 (1950).

die physikalischen Konstanten bzw. molaren Größen, als auch das Mischungsverhalten mit Kw. und Alkoholen eingehend untersucht, wobei die durchwegs wesentlich bessere Mischbarkeit von *M*-Chlorex mit obigen Substanzgruppen besonders bemerkenswert war. Es war daher von Interesse, analoge Messungen mit γ,γ'-Dichlordipropyläther (kurz: *P*-Chlorex) auszuführen.

P-Chlorex, ein Produkt des Eastman-Kodak Research Lab., wurde im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ist eine farblose Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Der Erstarrungspunkt konnte nicht bestimmt werden; bis — 80° C ist *P-Chlorex* flüssig und erstarrt dann glasartig.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten und molare Größen von *P*-Chlorex.

Kp.	90,5° C/11 mm
d_{20}^{20}	1,1349
d_{25}^{25}	1,1302
V^{20}	150,69 ccm
V^{25}	151,3 „
n_D^{20}	1,45182
R_D^{20}	40,80 ccm
γ^{25}	34,20 dyn/cm
E	971,1 erg
η^{25}	2,303 cP.
ε^{20} ($\lambda = 300$ m)	10,10
P	113,79 ccm

Tabelle 2. Die Entmischungspunkte (50 : 50 Vol.-%) von *P*-Chlorex mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

	Entmischungspunkte (° C)
n-Heptan	— 61,6
n-Oktan	— 56,4
n-Nonan	— 52,4
i-Oktan	— 63,8
α-Nonen	keine Entm.
Cyclohexan	— 41,0
Methylcyclohexan	— 92,5
n-Propanol	— 90,5
n-Butanol	— 85,0
n-Pentanol	— 71,0
i-Propanol	— 59,4
i-Butanol	— 62,0

An diesen Ergebnissen scheinen beim Vergleich mit den Homologen *M*-Chlorex und Chlorex (vgl. hierzu Tabelle 1 in[1]) folgende Punkte bemerkenswert:

1. Das Ansteigen der Oberflächenspannung von *M*-Chlorex zu Chlorex von 33,05 dyn/cm auf 37,21 dyn/cm und das folgende Absinken des γ-Wertes auf 34,20 dyn/cm bei *P*-Chlorex; während der Unterschied in der molekularen Oberflächenspannung E ($= \gamma \cdot V^{2/3}$) zwischen *M*-Chlorex und Chlorex 247,8 erg beträgt, ist der Unterschied in E zwischen Chlorex und *P*-Chlorex nur 76,9 erg;

2. die starke Zunahme der DK von *M*-Chlorex zu Chlorex von 3,51 auf 20,47 und die folgende Abnahme auf 10,70 bei *P*-Chlorex; die Mol-

polarisation P steigt von M-Chlorex zu Chlorex um 62,64 ccm, von Chlorex zu P-Chlorex aber nur um 11,75 ccm.

Eine Erklärung für diese Besonderheiten, insbesondere die des dielektrischen Verhaltens, soll in einer eigenen Arbeit versucht werden.

Als Maß für die Mischbarkeit von P-Chlorex mit Kw. und Alkoholen wurden die Lagen der „P-Chlorex-Punkte" (Entmischungspunkte bei 50 : 50 Vol.-%) bestimmt (Tabelle 2).

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 2 mit denen der Tabelle 2 in[1], so findet man, daß sich P-Chlorex mit den angeführten Substanzen in flüssiger Phase durchwegs *viel* besser mischt als Chlorex, ja fast mit allen Stoffen auch besser als mit M-Chlorex. Bemerkenswert ist, daß beim Übergang n-Heptan zu n-Nonan in gleicher Weise bei M-Chlorex, Chlorex und P-Chlorex sich die Mischungstendenz *verringert*, obgleich sich die Zahl der CH_2-Gruppen von M-Chlorex zu P-Chlorex immerhin verdreifacht. Weiters kann festgestellt werden, daß P-Chlorex mit Methylcyclohexan wesentlich besser mischbar ist als mit Cyclohexan, analog wie M-Chlorex, hingegen entgegengesetzt dem Verhalten von Chlorex.

Die sprunghafte Änderung der Mischbarkeit der ersten drei Glieder dieser homologen Reihe mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen könnte entweder auf eine Alternanzerscheinung innerhalb der homologen Reihe oder auf eine Sonderstellung von Chlorex, unter Umständen bedingt durch eine besondere, aus der Reihe fallende Molekülgestalt, zurückgehen. Zur Klärung dieser Frage sind gleichartige Versuche mit δ,δ'-Dichlordibutyläther im Gange.

Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: p-Nitrobenzoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten kernsubstituierten Benzoylperoxyden geben solche, die im Kern eine oder mehrere Nitrogruppen tragen, keine oder nur eine sehr geringe Beschleunigung der Polymerisation des Styrols[1]. Nach der Meinung einiger Autoren sind sie sogar sehr wirksame Polymerisationsverzögerer[2].

[1] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

[2] Vgl. *C. C. Price, R. W. Kell* und *E. Krebs*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1103 (1942).

Zur Aufklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens haben wir einige Versuche am p-Nitrobenzoylperoxyd ausgeführt. Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds in einigen Lösungsmitteln zeigte, daß nicht etwa eine besonders große Stabilität dieses Peroxyds die Ursache dafür ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von p-Nitrobenzoylperoxyd und Benzoylperoxyd.
$2 \cdot 10^{-3}$ Mole Peroxyd auf 1 Mol Lösungsmittel.

Temperatur ° C	Peroxyd	Lösungsmittel		
		Toluol	Styrol	Aethylacetat
50	p-Nitrobenzoylperoxyd...	0,6%/h	3%/h	2%/h
	Benzoylperoxyd.....	—	0,36%/h	—
80	p-Nitrobenzoylperoxyd...	20%/h	88%/h	68%/h
	Benzoylperoxyd.....	11,5%/h	16%/h	46%/h

Es ist im Gegenteil die Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds immer größer als die des Benzoylperoxyds und sie liegt besonders im Styrol abnorm hoch. Versuche bei 50° mit 0,5, 1 und $2 \cdot 10^{-3}$ Molen p-Nitrobenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol hatten das bemerkenswerte Ergebnis, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Peroxydkonzentration ist. Sie beträgt im Mittel 0,11%/h, ist also etwa viermal so groß als die Geschwindigkeit der thermischen Polymerisation bei der gleichen Temperatur. Diese Unabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, daß in diesem Konzentrationsbereich das Peroxyd sowohl die Geschwindigkeit der Start- als auch der Abbruchsreaktion der Polymerisation im gleichen Ausmaß beschleunigt.

Am deutlichsten wird die Rolle, die das p-Nitrobenzoylperoxyd bei der Polymerisation spielt, wenn man es mit dem Benzoylperoxyd, und zwar nicht bei gleicher Konzentration, sondern bei gleicher Zersetzungsgeschwindigkeit vergleicht (Tabelle 2).

Die geringere Polymerisationsgeschwindigkeit im Falle des p-Nitrobenzoylperoxyds ist auf die *starke Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades* zurückzuführen. Versuche mit p-Nitrobenzoesäure zeigen, daß diese, ebenso wie andere Mononitroverbindungen, nur eine schwache Verzögererwirkung auf die Polymerisation des Styrols hat. Es ist also wahrscheinlich auch im Falle des p-Nitrobenzoylperoxyds nicht die schwache Verzögererwirkung der Nitrogruppe für die Abbruchswirkung verantwortlich, sondern diese ist offenbar dem p-Nitrobenzoatradikal zuzuschreiben. Das p-Nitrobenzoatradikal hat durchaus die Fähigkeit, durch Addition an die Styroldoppelbindung wachsende Ketten zu starten,

zum Unterschied zum Benzoatradikal reagiert es aber so rasch mit den wachsenden Ketten, daß dagegen der Abbruch durch Reaktion zweier wachsender Ketten miteinander völlig zurücktritt.

Tabelle 2. Geschwindigkeit der Zersetzung des p-Nitrobenzoylperoxyds und Benzoylperoxyds und der dadurch angeregten Polymerisation des Styrols bei 50° C.

	Peroxyd		Polymerisationsgeschwindigkeit %/h	Mittlerer Polymerisationsgrad $\bar{P}$	Mole Polymeres/Mol Styrol/h
	Konzentration Mole/Mol Styrol	Zersetzungsgeschwindigkeit Mole/Mol Styrol/h			
p-Nitrobenzoylperoxyd	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,11	160	$6{,}9 \cdot 10^{-6}$
Benzoylperoxyd	$20 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	0,83	1600	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$

Die hohe Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Nitrobenzoylperoxyds in Styrol spricht dafür, daß auch die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Peroxyd hier beträchtlich ist.

Alle bei Gegenwart von p-Nitrobenzoylperoxyd erhaltenen Polymerisate enthalten Stickstoff chemisch gebunden, doch besteht auch hier kein einfacher Zusammenhang zwischen Molgewicht und Endgruppengehalt.

Die Synthese des d,l-Coclaurins.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Kratzl und G. Billek.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

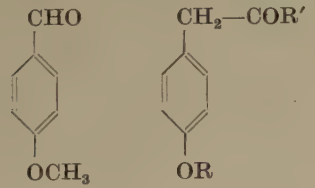
(Eingelangt am 15. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Das natürlich vorkommende Alkaloid ist nach *H.* und *T. Kondo*[1] ein l-(4′-Oxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-7-oxy-isochinolin. Im Februarheft des J. Amer. chem. Soc. 1951 erschien eine Arbeit von *J. Finkelstein*[2], in der die Synthese des d,l-Coclaurins beschrieben wird. Wir teilen deshalb eine von uns gleichzeitig durchgeführte Synthese, die auf prinzipiell ähnlichem Wege aber über andere Zwischenstufen verläuft, mit. Es geschieht dies auch, weil wir das gleiche Mono- bzw. Halbhydrat des d,l-Coclaurin-chlorhydrats wie *J. Finkelstein* erhielten, und weil *H.* und *T. Kondo* für den Naturstoff nur eine Chloranalyse,

[1] *H.* und *T. Kondo*, J. prakt. Chem. **126**, 24 (1930).
[2] *J. Finkelstein*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 550 (1951).

die wenig aussagt, angeben. Auch scheint uns der hier beschriebene Weg einfacher und billiger zu sein.

Die Säurekomponente des Amids (IX), die 4-Benzyloxy-phenylessigsäure haben wir auf verschiedenen neuen Wegen dargestellt, wobei der über die Homoanissäure besonders einfach ist. Dabei wurde aus Anisaldehyd (I) mittels einer Azlaktonkondensation die Homoanissäure (II) hergestellt und zur 4-Oxyphenylessigsäure (III) entmethyliert. Diese wurde mit Äthanol verestert[3] (IV), benzyliert[4] (V) und schließlich durch Verseifen die 4-Benzyloxy-phenylessigsäure[4] (VI) erhalten. Die Anwendung von 4-Oxybenzaldehyd als Ausgangsprodukt erspart wohl die Entmethylierung der Homoanissäure, doch ist in diesem Falle die Synthese der 4-Oxyphenylessigsäure über Azlaktonkondensation nur schwer zu reproduzieren. Eine Rhodaninkondensation, die analog der Homovanillinsäuresynthese *H. Hibberts*[5] verlief, führte über fünf definierte Zwischenstufen zu demselben Produkt.



I II—VII

II	$R = CH_3$	$R' = OH$
III	$R = H$	$R' = OH$
IV	$R = H$	$R' = OC_2H_5$
V	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = OC_2H_5$
VI	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = OH$
VII	$R = C_6H_5CH_2$	$R' = Cl$

Der zweite Baustein des Amids (IX), das 4-Benzyloxy-3-methoxy-β-phenyläthylamin (VIII) wurde nach *S. Kobayashi*[6] vom Vanillin ausgehend durch stufenweise Reduktion des Nitrostyrols in 27%iger Ausbeute erhalten. Aus dem Säurechlorid[4] (VII) und dem Amin (VIII) erhielten wir nach *Schotten-Baumann* das Amid (IX).

Zur Darstellung des analogen Amins mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, des 4-Oxy-3-methoxy-β-phenyläthylamins (X) wurde ein einfaches Hydrierungsverfahren ausgearbeitet, welches die freie Base in 80%iger Ausbeute liefert. Dieses Amin gibt nun mit dem Säurechlorid (VII) das Amid (XI), welches analog der Amidierungsmethode von *E. K. Nelson*[7] in über 90%iger Ausbeute erhalten wurde. Durch Benzylierung von (XI) wurde wieder das Amid (IX, Schmp. 118°; ber. C 77,31, H 6,49, gef. C 77,46, H 6,45) erhalten. Somit konnte die nur

---

[3] *H. Salkowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2137 (1889).

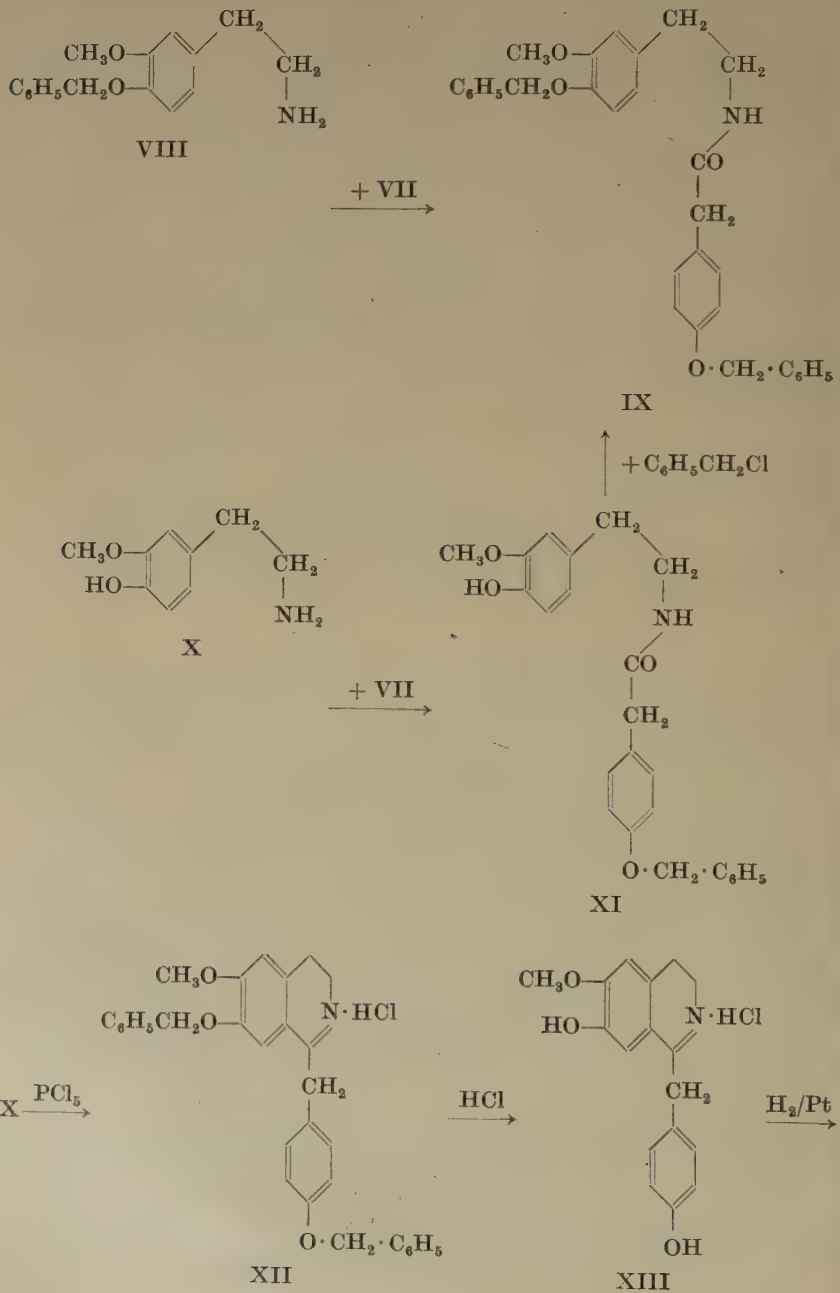
[4] *J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead* und *O. K. Behrens*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2837 (1948).

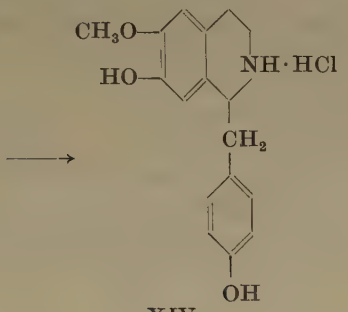
[5] *H. E. Fisher* und *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1209 (1947).

[6] *S. Kobayashi*, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **6**, 149 (1927); Chem. Zbl. **1928 I**, 1027.

[7] *E. K. Nelson*, J. Amer. chem. Soc. **41**, 2121 (1919).

in mäßiger Ausbeute verlaufende Darstellung des Amins (VIII) vermieden werden.





XIV

Das Amid (IX) wurde in Chloroform mittels Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur zum 1-(4'-Benzyloxy)-3,4-dihydro-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin-chlorhydrat [XII, Schmp. 164 bis 165°; Cl ber. 7,09, gef. 7,12; Pikrat: Schmp. 165 bis 166° (Zers.); ber. C 64,15, H 4,66, gef. C 64,00, H 4,70] kondensiert. Durch Entbenzylieren mittels 20%iger Salzsäure erhielten wir 1,2-Dehydro-coclaurin-chlorhydrat [XIII, Pikrat: Schmp. 200 bis 201° (Zers.); ber. C 53,90, H 3,93, gef. C 54,19, H 4,00] und daraus durch katalytische Hydrierung in Wasser an PtO_2 nach *Adams* das d,l-Coclaurin-chlorhydrat [XIV, Schmp. 255 bis 256° (Zers.); ber. für 1 Molekül Kristallwasser C 60,09, H 6,53, gef. C 59,98, H 6,50; CH_3O ber. 9,13, gef. 9,07]. Das Kristallwasser ist äußerst fest gebunden und wird selbst beim Trocknen über P_2O_5 bei 120° nur zur Hälfte abgegeben (ber. für das Halbhydrat: C 61,72, H 6,40, gef. C 62,12, H 6,41). —

Den Österr. Stickstoffwerken danken wir für die wirksame Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

Die Wirkung von Toxinen auf Fermente.

III. Der Gehalt an Lactat und Pyruvat in Geweben und im Blut diphtherievergifteter Meerschweinchen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

W. Zischka, H. Eibl, O. F. Schwarz und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem Pathologisch-anatomischen Institut der Universität Wien, dem Bundesstaatlichen serotherapeutischen Institut in Wien und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

In der II. Mitteilung dieser Reihe[1] berichteten wir über den Einfluß von Diphtherietoxin auf den Stoffwechsel von Lactat und Pyruvat in

[1] Mh. Chem. 82, 391 (1951).

Homogenaten aus Meerschweinchengeweben. Schon vor längerer Zeit konnten verschiedene Autoren[2] eine Erhöhung des Milchsäurespiegels im Blute diphtherie-intoxifizierter Tiere feststellen. Wir haben nunmehr die Untersuchung des Lactatgehaltes bei Diphtherieintoxikation auf eine Anzahl von Geweben ausgedehnt und gleichzeitig die Bestimmung des Gehaltes an Pyruvat (als Gesamtketosäuren) in denselben Geweben durchgeführt. Wir konnten zeigen, daß sowohl im Blut als auch in den verschiedenen untersuchten Organgeweben der Gehalt an Lactat im Vergleich mit unbehandelten Tieren merklich erhöht ist. Der Pyruvatgehalt in denselben Substraten, welcher übrigens durchwegs weniger als ein Zehntel des Lactatgehaltes ausmacht, zeigte hingegen ein weniger einheitliches Verhalten, aus welchem bestenfalls auf eine schwach abfallende Tendenz des Brenztraubensäurespiegels im Verlauf der Intoxikation geschlossen werden kann. Wir untersuchten weiters die Möglichkeit, daß die Vermehrung des Lactats durch einen „abnormalen" Abbau der Kohlehydrate, etwa über intermediär entstehendes Methylglyoxal zustande komme (vgl. *E. Kun*[3]). In diesem Falle müßte die Milchsäure die unphysiologische linksdrehende Form aufweisen[4]. Unsere diesbezüglichen Versuche, welche mit zwei voneinander unabhängigen Methoden durchgeführt wurden, schließen aber eindeutig die genannte Möglichkeit aus.

Methodik.

Die Meerschweinchen wurden subcutan mit 1 ml eines Diphtherietoxins, dessen *Dosis letalis minima* für ein Meerschweinchen etwa 0,0012 ml betrug, injiziert. Bei diesem Toxinüberschuß erfolgte der Tod der Tiere etwa nach 10 bis 12 Stdn. Die Tiere wurden in der vorbestimmten Zeit nach der Toxininjektion durch intraperitoneale Injektion von 1 ml einer 5%igen Pentothallösung (Pentothal USP) narkotisiert und darauf durch Genickschlag getötet. Die zu untersuchenden Organe wurden sofort entnommen, in flüssige Luft gebracht und gewogen. Sie wurden dann mit 2 ml 50%iger Trichloressigsäure im Homogenisator von *Potter* und *Elvehjem*[5] homogenisiert, das Homogenat dann mit *Aqua destillata* auf 10 ml aufgefüllt, zentrifugiert und im klaren Zentrifugat Lactat und Pyruvat nach den in der II. Mitteilung beschriebenen Methoden bestimmt.

Blut wurde aus dem Herzen entnommen, sofort mit 0,5 ml einer 25%igen Jodessigsäurelösung pro ml Blut versetzt, dann 2 ml 50%ige Trichloressigsäure zugesetzt und mit *Aqua destillata* auf 6 ml aufgefüllt. Die Analyse auf Lactat und Pyruvat erfolgte hier ebenso wie bei den untersuchten Organgeweben.

Zur Bestimmung, ob die vorhandene Milchsäure teilweise der unphysiologischen linksdrehenden Form angehört, wurde die Milchsäure aus dem

---

[2] *H. Yannet* und *D. C. Darrow*, J. clin. Invest. **12**, 767 (1933). — *P. Bamberger*, *H. E. Never* und *H. A. Oelkers*, Z. ges. exp. Med. **104**, 511 (1938).

[3] J. biol. Chemistry **187**, 289 (1950).

[4] Vgl. z. B. *C. Neuberg*, Biochem. Z. **49**, 502; **51**, 487 (1913).

[5] J. biol. Chemistry **114**, 495 (1936).

Gewebe nach *Emden* und *Jost*[6] isoliert und dann einerseits polarimetrisch untersucht und anderseits die Methode von *Edson*[7] unter Verwendung eines Acetontrockenpulvers aus *Mycobacterium phlei* angewandt.

Ergebnisse.

Tabelle 1. Lactatgehalt und Pyruvatgehalt (Werte in Klammer) der einzelnen Gewebe nach bestimmten Zeiten nach der Toxininjektion.

Die Werte stellen μg Lithiumlactat bzw. Gesamtketosäure als Pyruvat pro Gramm Gewebe dar und sind Durchschnittswerte aus 4 Versuchstieren.

Stdn. nach Diphtherie-intoxikation	Hirn	Herz	Leber	Niere	Skelett Muskel	Blut
0	412 (19)	823 (24)	444 (36)	448 (27)	435 (39)	333 (13)
4	407 (13)	805 (14)	604 (29)	577 (18)	—	218 (21)
6	951 (9)	1149 (16)	519 (28)	801 (29)	1027 (41)	339 (18)
8	1152 (13)	1150 (23)	560 (26)	1112 (27)	—	196 (16)
10	1180 (9)	1530 (17)	634 (24)	1015 (32)	1030 (14)	694 (25)
12	1147 (6)	1622 (15)	599 (26)	1100 (30)	1271 (22)	773 (10)

Aus Tabelle 1 läßt sich allgemein ein Ansteigen des Lactatgehaltes in den Geweben der diphtherie-intoxifizierten Tiere erkennen, wobei allerdings das Verhalten der einzelnen Gewebsarten zeitlich beachtliche Unterschiede aufweist. Während bei Hirn, Herz, Niere und Skelettmuskel der Anstieg etwa mit der 6. Std. nach der Intoxikation stark merklich wird, steigt der Lactatgehalt der Leber innerhalb der ersten 4 Stdn. etwas an, um dann praktisch konstant zu bleiben; anderseits wird die Erhöhung des Milchsäurespiegels im Blut erst nach 10 Stdn., also knapp *ante exitum* deutlich.

Die Werte für den Pyruvatgehalt zeigen starke Streuungen und man kann aus ihnen höchstens eine gewisse Allgemeintendenz zum Absteigen im Verlauf der Intoxikation entnehmen; diese Tendenz ist im Hirngewebe am deutlichsten. Ein korrespondierendes Verhalten von Lactatzunahme und Pyruvatabnahme konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Die Versuche, das Vorkommen der unphysiologischen linksdrehenden Milchsäure in Geweben diphtherievergifteter Tiere nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat. Die gesamte Milchsäure erwies sich als der physiologischen rechtsdrehenden Form zugehörig.

Diskussion.

Aus den gefundenen Lactatwerten in den verschiedenen Organen diphtherievergifteter Tiere geht eine auffallende Übereinstimmung mit

[6] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **230**, 69 (1934).
[7] Biochemic. J. **41**, 145 (1947).

den Ergebnissen unserer II. Mitteilung hervor, in welcher wir über ganz analoge Effekte nach Zugabe des Toxins zu den Homogenaten von Geweben gesunder Tiere berichteten.

Diese Übereinstimmungen erscheinen uns von verschiedenen Gesichtspunkten aus interessant. So schließen sie die Annahme aus, daß der Anstieg des Lactats nur eine Folge der allgemein auf Grund der immer stärker werdenden Kreislaufstörungen und der morphologisch in den Endstadien nachweisbaren Albuminurie ins Gewebe nach *Eppinger* auftretenden Hypoxämie *(Cobet*[8]*)* zustande kommt. Diese Erscheinungen können die Parallelergebnisse unserer Versuche *in vitro* niemals erklären. Außerdem konnten *Höller* und *Eibl* in noch unveröffentlichten Versuchen zeigen, daß bei diphtherie-intoxifizierten Meerschweinchen eine Verringerung der Sauerstoffaufnahme erst 8 Stdn. nach der Intoxikation festgestellt werden konnte, wobei die Versuchsbedingungen allgemein die gleichen wie bei unseren Experimenten waren.

Der Nachweis, daß die gesamte Milchsäuremenge der physiologischen rechtsdrehenden Form angehört, schließt die Möglichkeit einer Entstehung auf einem „abnormalen" Glykolyseweg (über Methylglyoxal) aus. Weitere Versuche zur Frage der Herkunft des vermehrten Lactats sind im Gange.

Die mit unseren Versuchen gleichzeitig durchgeführten histologischen Untersuchungen, welche demnächst an anderer Stelle ausführlich publiziert werden sollen, zeigen eine auffallende Übereinstimmung zwischen Auftreten und Ansteigen der Milchsäure und morphologische Veränderungen in den Geweben.

Abschließend muß betont werden, daß die berichteten Ergebnisse unter Verwendung sehr großer, die *Dosis letalis minima* weit überschreitender Mengen Diphtherietoxins erhalten wurden; ob die Verhältnisse unter Verwendung subletaler Dosen ähnlich sind, müßte eine weitere Versuchsreihe zeigen.

---

[8] *R. Cobet*, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **145**, 140 (1929).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Berndt, W. und **E. Schauenstein.** Über die Bildung von Benzpyrenen aus Chrysen. IV. Mitt. 480

Michl, H. Über Papierionophorese bei Spannungsgefällen von 50 Volt/cm 489

Zigeuner, G. Bearbeitet mit **K. Voglar;** Mikroanalysen: **M. Sobotka** und **E. Wiesenberger.** Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. III. Mitt. 494

Huber, A. Zur graphischen Integration der *Gibbs-Duhem-Margules*schen Gleichung für binäre Gemische 500

Nowotny, H., R. Funk und **J. Pesl.** Kristallchemische Untersuchungen in den Systemen Mn-As, V-Sb, Ti-Sb 513

Schmid, L., H. Michl und **G. Zwettler.** Über ein Antigen von Brucella abortus Bang. (3. Mitt.) 526

Michl, H., K. Riedl und **F. Wessely.** Über ein Choriongonadotropin 539

Abel, E. Über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff II 547

Galinovsky, F., A. Wagner und **R. Weiser.** Die Umsetzung von N-Methyl-α-pyrrolidon und N-Methyl-α-piperidon mit $LiAlH_4$ zu den ω-Methylamino-aldehyden. Synthesen von Hygrin, Cuskhygrin und Methylisopelletierin 551

Keck, K. und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Pflanzliche Stoffwechselprodukte als Mitosegifte. I. (Kurze Mitt.) 559

Hoffmann-Ostenhof, O. und **K. Keck.** Pflanzliche Stoffwechselprodukte als Mitosegifte. II. (Kurze Mitt.) 562

Tschamler, H. und **H. Krischai.** Über γ,γ′-Dichlordipropyläther. (Kurze Mitt.) 564

Breitenbach, J. W. Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: p-Nitrobenzoylperoxyd. (Kurze Mitt.) 566

Kratzl, K. und **G. Billek.** Die Synthese des d,l-Coclaurins. (Kurze Mitt.) 568

Zischka, W., H. Eibl, O. F. Schwarz und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Die Wirkung von Toxinen auf Fermente. III. (Kurze Mitt.) 571

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
11. u. 25. X., 8. u. 22. XI., 6. XII. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 4. Heft

Seite

Hayek, E., Th. Rehner und **A. Frank.** Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums 575

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. III .. 588

Drahowzal, F. und **D. Klamann.** Zur Kenntnis der Sulfosäureester. IV .. 594

Riemschneider, R. Über einige β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole 600

Wessely, F. und **A. Siegel.** Über eine neue Bildungsweise einiger Trithione 607

Wessely, F. und **W. Swoboda.** Zur Darstellung reiner sekundärer und tertiärer Amine 621

Breitenbach, J. W. und **E. Duch.** Die Lichtstreuung der Lösungen unfraktionierter Polystyrole und von Fraktionen 628

Abel, E. und **F. Halla.** Notiz über den Endzustand bei Reaktionsablauf auf Parallelwegen 637

Abel, E. Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. II .. 642

Zinke, A., K. Holzer und **E. Ziegler.** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. LXI. Mitt. 645

Chwala, A. und **W. Bartek.** Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals 652

Gagliardi, E. und **R. Pietsch,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. B. Die Bestimmung des Platins 656

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Halogenide des zwei- und dreiwertigen Thoriums.

Von

E. Hayek, Th. Rehner und **A. Frank.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 19. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Bis vor kurzem waren vom Thorium nur Verbindungen der vierten Wertigkeitsstufe bekannt. Das Interesse an der Existenz und an den Eigenschaften besonders des dreiwertigen Thoriums wuchs im Zusammenhang mit der Entdeckung der Transurane und der Frage ihrer Einordnung in das Periodensystem.

Als erste haben wir[1] über dreiwertiges Thorium, und zwar über die Darstellung des ThJ_3 kurz berichtet. Zwei Wochen nach Erscheinen unserer Publikation haben *Anderson* und *D'Eye* anläßlich eines Symposiums in Oxford über ThJ_3 und ThJ_2 referiert, ihre Ergebnisse wurden Ende 1949 publiziert[2]. Wir konnten bis Mai 1949 auch $ThBr_3$, $ThBr_2$ und $ThCl_3$ darstellen[3]. Der Abschluß unserer Untersuchungen wurde durch Mängel apparativer Hilfsmittel verzögert, jetzt kann ausführlicher über die genannten Verbindungen und $ThCl_2$ berichtet werden, welche experimentell zum Teil schwierig zugänglich sind.

A. Ausgangsmaterial und Nebenreaktionen.

1. Thorium.

Thormetall ist wegen seiner großen Sauerstoffaffinität sehr schwer oxydfrei erhältlich. Die beste Methode der Darstellung, die thermische Zersetzung des Jodids nach *van Arkel*[4] war uns vor allem mangels entsprechenden Glases nicht zugänglich. Die anderen Methoden liefern im

[1] *E. Hayek* und *Th. Rehner*, Exper. **5**, 114 (1949).

[2] *J. S. Anderson* und *R. W. M. D'Eye*, J. chem. Soc. London **1949**, Suppl. 244.

[3] Vortragsreferat, Chemikertagung Linz, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 161 (1949).

[4] *A. E. van Arkel* und *J. H. de Boer*, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 345 (1926).

Labormaßstab ausgeführt kein so reines Metall wie es für einen Teil der Umsetzungen notwendig war. Wir waren in dieser Hinsicht auf Handelsprodukte unbekannter Herstellungsweise angewiesen.

Für die Bestimmung des Gehaltes der Proben an freiem Metall ist die sich zunächst anbietende Methode des Verglühens zu ThO_2 zu ungenau, da sie wegen des hohen Äquivalentgewichtes des Th schon bei Verunreinigung mit geringen Mengen Eisen usw. stark verfälschte Resultate gibt. Die Methode der Entwicklung von Wasserstoff[5] zeigte, daß nicht alle Präparate sich in Salzsäure bis zu farblosen oder gelblichen Rückständen lösen, sondern manche dunkel, also anscheinend metallhaltig bleiben und erst durch Salpetersäure aufgehellt werden. Diese Analysen geben dementsprechend zu geringe Wasserstoffwerte. Der dunkle Rückstand dürfte, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Burgers*[6] in anderem Zusammenhang, als Mischkristalle oder besser als Th-O-Mischphase anzusehen sein. Hierfür spricht, daß mikroskopisch in einigen selbst hergestellten Thoriumproben, welche sich hell lösten, ThO_2 als kubische Kristalle feststellbar war, während andere mit starkem dunklem Löserrückstand dies nicht erkennen ließen.

Diese Tatsache stört nicht die Oxalatfällung nach *Moissan* und *Hönigschmid*[7], nach der in HCl und HNO_3 gelöst werden kann. *Wartenberg*[8] bemängelt an dieser, daß der Rückstand von ThO_2 sich beim Auswaschen kolloid löst. Wir konnten dies jedoch bei Verwendung von Salzsäure 1 : 1 vermeiden. Das reinste Metall, welches uns zur Verfügung stand und praktisch nur noch Sauerstoff als ThO_2 bzw. Mischphase enthielt, ergab dementsprechend gute Übereinstimmung des Glühwertes (95,05%) mit dem Oxalatwert (95,13%), während der Wasserstoffwert infolge unvollständigen Lösens zu tief ausfiel (91,32%).

Da sich die Ergebnisse der Oxalatmethode sehr gut mit der Umsetzfähigkeit des Metalles mit den Halogeniden deckte, wurde sie als Grundlage für alle Einwaagenberechnungen verwendet.

2. ThJ_4.

Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach *de Boer* und *Fast*[9] durch Synthese aus den Elementen im Vakuum, wobei wegen der hohen thermischen und chemischen Beanspruchung Supremaxglas vorzuziehen ist. Aus diesem kann das ThJ_4 durch Vakuumdestillation bei 650° vom $ThOJ_2$ (s. unten) getrennt werden.

[5] *O. Ruff* und *H. Brintzinger*, Z. anorg. allg. Chem. **129**, 267 (1923).

[6] *W. G. Burgers* und *J. A. M. van Liempt*, Z. anorg. allg. Chem. **193**, 144 (1930).

[7] *H. Moissan* und *O. Hönigschmid*, Mh. Chem. **27**, 685 (1906).

[8] *H. v. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).

[9] *J. H. de Boer* und *D. Fast*, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 193 (1930).

Das ThJ_4 (Schmp. 566°, Sdp. 837°)[10] wird so in Form großer gelber Blättchen erhalten, die Schmelze ist braunrot. Die extreme Blättchenform weist auf ein Schichtengitter hin. Hierfür spricht auch eine sehr intensive gelbe Fluoreszenz bei UV-Bestrahlung, welche nach *Kutzelnigg*[11] häufig bei Schichtengittern zu finden ist. Sie kann zum Nachweis des Tetrajodids in Gemengen dienen.

Es wurde auch das bisher nicht bekannte Verhalten des ThJ_4 gegen verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. Das Lösen in Äthanol erfolgt, wie bei Wasser, unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, die zunächst farblose Lösung ist gegen Luftoxydation empfindlicher als die wäßrige. Eindampfen ergibt einen Sirup, der nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Aceton löst in gleicher Weise. In reinstem, trockenem Äther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist ThJ_4 in Kälte und Wärme unlöslich.

Unsere zahlreichen Versuche unter den verschiedensten Bedingungen bei sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit Röntgendiagramme nach der Pulvermethode von ThJ_4 und von den Subjodiden zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Da wir von $ThCl_4$ ein Diagramm erhalten konnten, muß eine besondere Empfindlichkeit der Jodide gegen chemische Wirkung der Röntgenstrahlen bestehen, die sich auch durch Braunfärbung des ThJ_4-Präparats anzeigt. *Anderson* und *D'Eye*[2] konnten zwar von Subjodiden Diagramme erhalten. Ihre unvollständigen Angaben deuten jedoch darauf hin, daß sie ebenfalls mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten.

3. Glasreaktion zu $ThOJ_2$ und SiJ_4.

Die Reaktion von Thorhalogeniden mit SiO_2 wurde schon beobachtet: Nach *Wartenberg*[12] „frißt $ThCl_4$ bei 750° Porzellan auf", nach *Hönigschmid*[13] greift $ThBr_4$ bei 1000° Quarz stark an, nicht bei 800°. *Fischer*[10] bemerkt zwar, daß der Angriff des ThJ_4 auf Glas bei seinen Dampfdruckbestimmungen sich in mäßigen Grenzen hält, verwendet aber doch Quarz und erwähnt ein bei 1000° flüchtiges Produkt, in welchem er ein Oxyjodid vermutet. Ein solches ist bisher noch nicht genauer beschrieben worden, während $ThOCl_2$ und $ThOBr_2$ besser bekannt sind. Wir konnten die Bildung des $ThOJ_2$ in erheblichem Ausmaß bestätigen und auch einige seiner Eigenschaften festlegen.

Wir erhielten als Destillationsrückstand der ThJ_4-Darstellung ein dunkles Produkt, welches sich in Wasser bis auf einige schwarze Flocken ($ThSi_2$ oder Si, vgl. unten) ohne Gasentwicklung farblos löste und Th : J im Atomverhältnis 1 : 2 enthielt. Anderseits enthielt ein bei 700° über-

[10] *W. Fischer*, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 161 (1940).
[11] *A. Kutzelnigg*, Angew. Chem. **49**, 267 (1936).
[12] *H. Wartenberg*, Z. Elektrochem. **15**, 866 (1909).
[13] *O. Hönigschmid*, Z. Elektrochem. **22**, 19 (1916).

destilliertes ThJ_4 einen wesentlichen Jodüberschuß. Aus diesem ThJ_4 konnten bei 400° 11 Gew.-% SiJ_4 abdestilliert werden (Sdp. 290°). Es hatte also Reaktion des Glases mit ThJ_4 stattgefunden, wobei

1. a) $ThJ_4 + SiO_2 = ThO_2 + SiJ_4$ mit
   b) $ThJ_4 + ThO_2 = 2\,ThOJ_2$ bzw. wahrscheinlicher
2. $2\,ThJ_4 + SiO_2 = 2\,ThOJ_2 + SiJ_4$ in Frage kommt.

Wir versuchten Reindarstellung von $ThOJ_2$ nach 1 b und auch aus $Th + 2\,J_2 + ThO_2$, jedoch zeigte sich, daß stets etwas ThO_2 als unlösliches Produkt zurückblieb, ohne daß das in äquivalenter Menge zugesetzte ThJ_4 abdestilliert wäre. Anscheinend findet auch eine Nebenreaktion mit den Metalloxyden des Glases z. B. nach $ThJ_4 + 2\,K_2O = = ThO_2 + 4\,KJ$ statt. Um diese möglichst auszuschließen und um einen vollständigen Verbrauch des ThO_2 zu erzielen, wurde die Reaktion von ThO_2 mit ThJ_4 im Verhältnis 1 : 3 bei 600° untersucht und so eine asbestartige, von adsorbiertem Jod etwas graue Masse gebildet, welche kein gelbes ThJ_4 mehr erkennen ließ und sich in Wasser unter Zischen klar löste. Es hatte also das ganze ThO_2 reagiert. Durch andauerndes Erhitzen (64 Stdn. bei 570°) wurde das überschüssige ThJ_4 abdestilliert. Das Präparat wies nun Th : J im Verhältnis 1 : 2,06 auf. Es enthielt wohl etwas KJ aus der oben beschriebenen Reaktion mit dem Glas.

Das reine $ThOJ_2$ stellt eine weiße voluminöse, sehr hygroskopische Masse dar, in Wasser unter starker Wärmetönung leicht löslich, ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aceton, besonders in der Wärme. Die Lösungen sind sehr oxydabel, besonders die letzteren färben sich rasch braun. Das $ThOJ_2$ ist zwar stabiler als $ThOBr_2$, aber bei höheren Temperaturen nicht unzersetzt flüchtig, so daß eine Reinigung durch Sublimation nicht möglich ist. Bereits bei 800° ist ein ThJ_4-Sublimat bemerkbar, bei 1000° geht die Zersetzung nach $2\,ThOJ_2 = ThJ_4 + ThO_2$ bereits rasch vor sich. Lediglich bei der ThJ_4-Darstellung beobachtet man in den heißeren Zonen das Auftreten einer geringen Menge farbloser, verfilzter feiner Nadeln. Dies ist durch das Mitreißen von $ThOJ_2$ durch das ThJ_4 und fraktionierte Kondensation der Dämpfe erklärlich.

4. Reduzierende Glasreaktion zu $ThSi_2$ und Si.

Außer der oben beschriebenen Nebenreaktion des ThJ_4 mit dem Glas trat bei Umsetzungen mit Th-Metall auch noch ein gleichmäßiger schwarzer Wandbelag auf, der vor allem durch seine dunkle Farbe stört. Er läßt sich aus dem Einschmelzrohr meist durch Wasser abheben, ist auch luftbeständig und in dünnen Schichten braun durchscheinend. Es ließ sich darin qualitativ Th und Si nachweisen und die sonstigen Eigenschaften, insbesondere die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Laugen stimmen im wesentlichen mit den Angaben von *Hönigschmid*[14] für $ThSi_2$ überein, nur scheint die noch geringere Reaktion

[14] *O. Hönigschmid*, Mh. Chem. **27**, 207 (1906).

mit Säuren durch einen höheren Gehalt an Si oder SiO_2, eventuell durch Zersetzung von intermediär gebildetem SiO, bewirkt zu sein.

Zur Erklärung der Entstehung ist die Gleichmäßigkeit des Wandbelages zu berücksichtigen, welcher nur bei Reaktion eines Gases mit der Wand verständlich ist, sowie die Tatsache, daß er nur bei Reduktionsprozessen, sobald Subhalogenid gebildet ist, auftritt. Man wird also in erster Linie flüchtiges Subhalogenid dafür verantwortlich machen müssen. Ob dieses mit der Glaswand selbst oder an dieser mit gasförmigem SiJ_4 reagiert, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Der schwarze Wandbelag nimmt auch bei langdauernden Reaktionen niemals größere Dicke an. Die auf diese Weise dem gewünschten Umsatz entzogene Thoriummenge ist von der gebotenen Glasoberfläche abhängig. Sie wird also, wie auch die Oxyjodidbildung, durch Kleinhalten der Reaktionsgefäße zurückgedrängt, ferner durch möglichst niedere Reaktionstemperatur und kurze Erhitzungsdauer. Allerdings ist die Schicht so dünn, daß sie meist kaum wägbare Mengen umfaßt und daher im allgemeinen nur das Aussehen und kaum die Zusammensetzung der Präparate beeinflußt.

5. $ThBr_4$ und $ThCl_4$.

Kleine Mengen zu Vergleichszwecken benötigten Thoriumtetrabromids (Schmp. 679°, Sdp. 857° nach *Fischer* l. c.) wurden durch Umsetzung von Th-Metall mit Silberbromid im Vak. und Sublimieren des $ThBr_4$ an kältere Rohrstellen bei 700° relativ einfach und sehr rein dargestellt.

Für die Darstellung des $ThCl_4$ (Schmp. 770°, Sdp. 921° nach *Fischer* l. c.) aus ThO_2 erwies sich die Methode von *Bourion*[15], nach welcher mit S_2Cl_2 chloriert wird, als zweckmäßig bei anschließender Sublimation.

B. Subhalogenide.

1. ThJ_3.

Es wurde zuerst in Anlehnung an bekannte Methoden der Herstellung niederer Halogenide von Metallen der Gruppe 4 a versucht, Reduktion von ThJ_4 mit Aluminium unter Verwendung von AlJ_3 als Flußmittel zu erreichen. Es konnte aber auf diese Weise im Einschmelzrohr auch bei 600° keine Reaktion erreicht werden. Ebenso schlugen Versuche mit Th-Metall in AlJ_3 zu reduzieren, fehl. Reaktion wurde in AlJ_3 erst erzielt durch stufenweise Umsetzung der Elemente im Atomverhältnis 1 : 3 zu ThJ_4 bei 250° und darauffolgende Reduktion dieses Jodids durch das überschüssige Metall bei 500°. Zweckmäßiger erwies sich dann, das AlJ_3 wegzulassen.

[15] *F. Bourion*, C. R. Acad. Sci. Paris **148**, 171 (1909).

Folgende Herstellungsweise ergab die günstigen Resultate:

Ein Rohr aus widerstandsfähigem Glas von 10 mm l. W. und 10 cm Länge setzt sich auf der einen Seite über eine Verengung *A* in eine Olive, auf der anderen Seite über eine Verengung *B* in eine Kugel von 2 cm Durchmesser und dann eine ausgezogene Spitze fort. Es wird sorgfältig ausgeheizt. Dann kommt in die Kugel reinstes, trockenes Jod, in das Rohr Thormetall im Atomverhältnis Th : J 1 : 3, bezogen auf den Metallgehalt des Th. Die Kugel wird auf 0° gekühlt, das Rohr auf 0,1 mm Hg evakuiert und dann bei *A* abgeschmolzen. Der Rohrteil mit dem Thorium wird auf 400° erhitzt, dann das Jod langsam mit einer Flamme hineinsublimiert, und zwar so, daß die Kugel immer nur schwach violett erscheint, um heftige Reaktion zu vermeiden. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird durch Schütteln und Klopfen gut vermischt und der gesamte Apparat 1 Std. auf 400° erhitzt, wobei das Jod völlig verschwindet. Jetzt wird ein Vakuumschlauch über die Spitze gezogen, evakuiert, die Spitze abgebrochen und im Vak. der Quecksilberpumpe die Verengung *B* abgeschmolzen. Der Rohrinhalt besteht aus einem Gemenge von ThJ_4 und Th, zum kleinen Teil jedoch auch schon aus dunklem ThJ_3. (Die Menge des bereits in dieser Reaktionsstufe gebildeten Subjodids hängt, wie entsprechende Versuche erwiesen, von der Geschwindigkeit der Umsetzung von Jod mit Thor, also der erreichten Maximaltemperatur ab, steigt nämlich mit dieser. Neben der durch Temperatursteigerung begünstigten Reduktion des ThJ_4 durch das Metall scheint aber auch dadurch ThJ_3 zu entstehen, daß die Jodierung über die Trijodidstufe geht.) Es wird nun bei 550° 20 Stdn. erhitzt, wobei schon nach 10 Stdn. das gelbe ThJ_4 verschwunden ist und durchgehende Schwärzung eintritt, und dann langsam abgekühlt.

Die Darstellung des ThJ_3 kann auch in einem Einschmelzrohr aus widerstandsfähigem Glas in einfacherer Weise erfolgen, indem unter möglichster Trockenhaltung in das mit CO_2 gefüllte Rohr Th und J im Atomverhältnis 1 : 3 eingefüllt werden, dann evakuiert und abgeschmolzen und die Reaktion durch unmittelbare Erwärmung mit der Flamme eingeleitet wird. Hierbei kann allerdings durch heftige Reaktion Zerplatzen des Rohres eintreten. Durch nachfolgendes Erhitzen im elektrischen Ofen bei 200° wird alles Jod gebunden. Nach guter Durchmischung durch Schütteln wird im Röhrenofen bei 550° die Reduktion vollendet. Bei unseren ersten Versuchen erhitzten wir steigend bis 800°, um eine vollkommene Homogenisierung zu erzielen, und erreichten durch langsame Abkühlung das inzwischen von *Anderson* und *D'Eye* festgestellte Existenzgebiet des ThJ_3 von oben her. Wegen der Nebenreaktionen mit der Glaswand ist es aber vorteilhafter, die hohen Temperaturen zu vermeiden.

Die niederste Temperatur, bei der Reduktion des ThJ_4 eintritt, wurde zu 420° ermittelt. Oberhalb 550° wurde in Übereinstimmung mit *Anderson* und *D'Eye* Disproportionierung des ThJ_3 zu ThJ_4 und ThJ_2 festgestellt.

Das erhaltene ThJ_3 erscheint schwarz mit einem Stich ins Violette. Es ist äußerst hygroskopisch, reagiert mit Wasser sehr heftig unter Bildung einer farblosen Lösung, welche wohl $Th(OH)_2^{++}$-Ionen enthält, also nach

$$ThJ_3 + 2\,H_2O = Th(OH)_2^{++} + {}^1/_2\,H_2 + H^+ + 3\,J'$$

reagiert.

Geringe Mengen eines schwarzen Niederschlages, die gleichzeitig erscheinen, dürften, entgegen unserer Vermutung in der ersten Mitteilung, nicht von Disproportionierung zu Thormetall, welches mit der Hydrolysensäure rasch reagieren würde, sondern aus der Nebenreaktion ($ThSi_2$) oder unverändertem Metall bzw. Sauerstoffmischphase bestehen. Eine analoge Lösung tritt mit Äthanol ein.

Analysen wurden auf Th und J in Lösung und Wasserstoffentwicklung ausgeführt.

Es ergab sich z. B. bei 95%igem Ausgangsmetall (käuflich):
Th : J : H = 1 : 2,98 : 0,97 und 36,8% Th sowie 60,0% J;
bei 87%igem Ausgangsmetall (aus ThO_2 + Ca):
Th : J : H = 1 : 2,94 : 1,02 und 35,6% Th sowie 57,4% J,
während für ThJ_3 37,8% Th und 62,2% J berechnet werden.

Der Rest von 3,2 bzw. 8,0% besteht im wesentlichen aus ungelöstem ThO_2 bzw. unverändertem Th-Metall. Unter Berücksichtigung des nicht 100%igen Ausgangsmaterials sind die Analysenresultate zufriedenstellend und wesentlich günstiger als die von *Anderson* und *D'Eye* (l. c.), welche auf etwas anderem Wege (s. unten) bestenfalls ein Verhältnis Th : J : H = 1 : 3,23 : 0,80 erhielten.

2. Aktivierung des Thoriums.

Wie oben erwähnt, eignet sich Thoriummetall infolge stets vorhandenen Sauerstoffgehaltes nicht ohne weiteres zur Reduktion von ThJ_4 und ebenso nicht von $ThBr_4$ und $ThCl_4$. Um einen halbwegs vollständigen Umsatz zu erzielen, ist es notwendig, das Metall zu aktivieren. Dies geschieht bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des ThJ_3 (Totalsynthese) durch Einwirkung des Halogens. Das Halogen bewirkt die Aktivierung, indem es das Metall an empfindlichen Oberflächenstellen angreift, sich hineinfrißt und unter der Sauerstoffschutzschicht — sei es, daß ThO_2 oder eine Th-O-Mischphase oder nur Adsorption vorliegt — Metall freilegt und weiter reagiert. Die mit der Freilegung neuen Metalls verbundene starke Wärmetönung entfernt adsorbierte Gase und macht so außerdem die Oberfläche reaktionsfähiger. Es geht also mit der „Halogenaktivierung" eine „thermische Aktivierung" parallel.

Die Totalsynthese aus den Elementen gelingt im allgemeinen aber nur mit relativ hochprozentigem Metall (95%), während bei niederprozentigem (z. B. 85%igem käuflichem, unbekannter Herstellungsweise) wegen des hohen Oxydgehaltes vorwiegend Oxyjodidbildung eintritt. Allerdings gelang es, sogar mit 76%igem, selbst aus ThO_2 mit Calcium hergestelltem Metall gute Resultate zu erhalten, was darauf zurückzuführen ist, daß das in diesem Pulver enthaltene ThO_2 in grob kristalliner Form vorliegt und daher weniger zur Oxyjodidbildung neigt.

Um mit käuflichem niederprozentigem Metall halbwegs brauchbare Resultate zu erhalten, ist es notwendig, fertige Tetrahalogenide mit thermisch aktiviertem, also am besten im Vak. entgastem Metall zur Reaktion zu bringen, wie dies *Anderson* und *D'Eye* getan haben (l. c.). Die von uns auf diese Weise hergestellten ThJ_3-Präparate stimmen mit denen der englischen Autoren überein: Th : J : H = 1 : 2,79 : 0,88.

Bessere Ergebnisse wurden auch bei niederprozentigem Metall (85%) durch Kombination der Halogenaktivierung mit der thermischen erzielt, indem z. B. 0,222 g ausgeheiztes Th mit 1,189 g ThJ_4 und 0,098 g J umgesetzt wurden. Die Analyse des ThJ_3 ergab Th : J : H = 1 : 3,03 : 0,91. Der Wandbelag ist hierbei wegen des raschen Umsatzes ziemlich gering.

Eine dritte Möglichkeit der Aktivierung des Thoriums ergab sich durch Einwirkung von Quecksilber. So konnte durch Umsetzung eines 87%igen Metalls mit ThJ_4 in Gegenwart von 0,1 g Hg im Vakuum bei 530° und 36 Stdn. Reaktionsdauer ein ThJ_3 erhalten werden, welches das Analysenverhältnis 1 : 3,06 : 0,73 ergab, also den Ergebnissen der thermischen Aktivierung gleichkam.

3. *ThJ_2.*

Anderson und *D'Eye* (l. c.) erhielten ThJ_2 durch Disproportionierung nach $2\,ThJ_3 = ThJ_4 + ThJ_2$ bei Temperaturen zwischen 550 und 600°. Ihr bestes Produkt gab ein Analysenverhältnis Th : J : H = 1 : 2,1 : 1,86 mit 90% ThJ_2. Wir konnten ein solches Präparat bei Zersetzung unter ständigem Abpumpen mit der Analyse 1 : 2,13 : 1,83 erhalten. Bemerkenswert ist, daß im geschlossenen Einschmelzrohr, welches zur Hälfte aus dem Ofen herausragte, wo also genügend Raum zur Kondensation von ThJ_4 gegeben ist, die Disproportionierung praktisch nicht durchführbar ist, weil sie zu langsam ein ThJ_4-Sublimat ergibt. Z. B. ergab sich so nur

$$Th : J : H = 1 : 2{,}29 : 1{,}13 \text{ statt } 1 : 2 : 2.$$

ThJ_2 gleicht äußerlich und auch mikroskopisch dem ThJ_3 (traubenförmige schwarzviolette Aggregate) und ist ebenso feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Die Zersetzung nach $2\,ThJ_2 = ThJ_4 + Th$ oder 600° konnten wir ebenfalls bestätigen. Wir konnten auf diese Weise allerdings kein jodfreies Produkt erhalten, wahrscheinlich infolge Bildung von $ThOJ_2$.

4. *$ThBr_3$ und $ThBr_2$.*

Die Darstellung erfolgte durch Totalsynthese (vgl. B, 2) in einem H-förmigen Gefäß, dessen zwei obere Schenkel in zunächst offenen Verengungen endeten, die unteren geschlossen waren, wobei der eine etwas längere untere Schenkel auch mit einer Verengung versehen war. Brom wurde in den kürzeren Schenkel gebracht, dann die entsprechende obere Verengung abgeschmolzen und die Bromeinwaage durch Zurückwägen der Apparatur

ermittelt. Hierauf wurde das Brom auf — 70° gekühlt, während die Öffnung ober dem anderen Schenkel durch Chlorcalcium vor Feuchtigkeitszutritt geschützt war. Nun wurde in den längeren Schenkel die Metalleinwaage im Atomverhältnis Th : Br = 1 : 3 gebracht, die Apparatur mit CO_2 gefüllt und nach Evakuieren auf 0,001 mm auch der zweite obere Schenkel abgeschmolzen. Das Metall wurde nun bei horizontaler Lage des H-Rohres in der unteren Schenkelhälfte verteilt und auf 250° erhitzt, dann das Brom auf — 12° erwärmt. Es trat Reaktion des entwickelten Bromdampfes mit dem Metall ein und nach Verschwinden des Br wurde das $ThBr_4$, Th und auch schon etwas Subbromid enthaltende Rohrstück abgeschmolzen. Die 2. Reaktionsstufe wurde durch Erhitzen auf 540° während 3 Stdn. durchgeführt und schließlich durch 20stündiges Erhitzen auf 600° völlige Homogenisierung erreicht.

Das $ThBr_3$ erwies sich als dem ThJ_3 ähnlich, schwarz mit bräunlichem Schimmer, ist ebenso hygroskopisch, aber außerdem stark pyrophor und verbrennt an der Luft unter starker Lichterscheinung. Auch die Reaktion mit Wasser ist sehr heftig und führt zuerst zu tintenschwarzen, dann unter Wasserstoffentwicklung aufhellenden Lösungen. Die Reinheit ist wegen der stärkeren Wandreaktion etwas geringer als die des Trijodids. Der beste Wasserstoffwert war 0,83, das Verhältnis Th : Br in diesem Falle 1 : 2,80.

Die unterste Bildungstemperatur wurde mit 500° ermittelt. Eine Reaktionsdauer von 15 Stdn. bei 570° führte schon zu brauchbaren Präparaten. Bei 595° beginnt im Vak. unter ständigem Abpumpen der Zerfall nach $2\,ThBr_3 = ThBr_4 + ThBr_2$. Die günstigste Temp. für das Absublimieren des Tetrabromids wurde mit 620° bestimmt. Von drei analysierten Präparaten des Rückstandes $ThBr_2$ war das beste Verhältnis Th : Br 1 : 2,11, Th : H 1,75 statt 1 : 2. Die Verbindung gleicht äußerlich dem $ThBr_3$. Bei 640° beginnt die Zersetzung nach $2\,ThBr_2 = ThBr_4 + Th$.

5. $ThCl_3$ und $ThCl_2$.

Auch für die Darstellung des $ThCl_3$ erwies sich die Totalsynthese als der beste Weg. Es war jedoch zur Ermöglichung einer genauen Chloreinwaage eine geänderte Apparatur notwendig. Ein unten geschlossenes Supremaxrohr von zirka 25 cm Länge wurde in der Hälfte und im oberen Viertel verengt, vom mittleren Rohrteil ging ein unten geschlossener Ansatz rechtwinklig 4 cm horizontal und dann 10 cm parallel dem Hauptrohr nach unten. Chlor wurde im untersten Rohrteil kondensiert, dann der Apparat bei andauernder Kühlung mit flüssiger Luft evakuiert und am obersten Ende verschmolzen, das Chlor auftauen gelassen und durch Wägung die Einwaage bestimmt. Dann wurde das Chlor in das seitliche Ansatzrohr überdestilliert und nach Aufsprengen des Apparates eine Thoriumeinwaage (Th : Cl = = 1 : 3 Atome) in den unteren Rohrteil, in dem zuerst das Cl war, gemacht. Nun wurde evakuiert und der Apparat bei der oberen Verengung abgeschmolzen, dann die Reaktion nach Erwärmung des Metalles auf 250° durch langsame Erwärmung des Chlors eingeleitet, wobei sich wieder schon in dieser Stufe zum Teil Subhalogenid bildete. Die eigentliche Reduktion wurde

bei Erwärmen ab 580° festgestellt, Umsetzung zur völligen Homogenität erfolgte binnen 20 Stdn. bei 620°.

Das $ThCl_3$ gleicht äußerlich dem Bromid und Jodid, die Empfindlichkeit gegen Luft ist geringer als bei ersterem, hingegen die gegen Feuchtigkeit größer. Die schwarzen, unter dem Mikroskop traubenförmigen Aggregate zerfließen sehr rasch unter Abscheidung schwarzer Teilchen, welche aus Si oder $ThSi_2$ bestehen. Die Analyse ergab ein gutes Th : Cl-Verhältnis von 1 : 3,03, während das H-Äquivalent mit 0,76 statt 1,0 etwas tief blieb.

Versuche, das $ThCl_3$ aus $ThCl_4$ mit im Hochvak. entgastem Th herzustellen, also nur thermisch und nicht halogenaktiviertem Metall, führten zu gänzlich unbefriedigender Reduktion, Wasserstoffwerten bis nur 0,2 entsprechend. Relativ günstig verlief ein Versuch, die thermische Aktivierung mit der durch Quecksilber zu kombinieren, welcher ein Verhältnis Th : Cl : H = 1 : 2,84 : 0,82 ergab.

Die thermische Zersetzung des $ThCl_3$ zu Tetra- und Dichlorid beginnt bei 630°. Das durch Absublimieren des $ThCl_4$ erhaltene Produkt ist wieder äußerlich gleich dem Trichlorid. Der Wasserstoffwert ist entsprechend der stärkeren Wandreaktion des Chlorids nicht mehr sehr gut, es kommt auch dazu, daß sich schon bei 670° die Disproportionierung zu Tetrachlorid und Metall anschließt. Die Analysen des $ThCl_2$ ergaben zwar gute Th : Cl-Verhältnisse, wie 1 : 2,05, aber das H-Äquivalent blieb mit 1,42 beträchtlich unter dem theoretischen Wert von 2,0.

Ein weiterer Weg zur Darstellung von $ThCl_2$ wäre der durch Totalsynthese aus den Elementen. Wegen der außerordentlich starken Einwirkung von $ThCl_4$ auf das Glas, bedingt durch die hohe Reaktionstemperatur und notwendige lange Erhitzungsdauer, insbesondere da kein besonders reines Metall zur Verfügung stand, so daß Oxychloridbildung nicht ausgeschlossen werden konnte, ergaben entsprechende Versuche keine besseren Ergebnisse als die thermische Zersetzung des Trichlorids. Es ist nicht zu erwarten, daß in Glas- oder Quarzapparaturen überhaupt bessere Resultate erzielt werden können.

C. Folgerungen für die Ordnung des Periodensystems.

Die chemischen Eigenschaften der seit 1940 entdeckten Transurane lassen ihre Einordnung in die 7. und 8. Gruppe des Periodensystems wegen des Nichtauftretens der entsprechenden hohen Wertigkeitsstufen nicht sinnvoll erscheinen. Die sonstigen Möglichkeiten der Einordnung wurden schon vor, insbesondere aber nach Entdeckung der Transurane vielfach diskutiert[16]. Besonders *Seaborg*[17], an der Entdeckung maßgeb-

[16] Zusammenfassung bei *K. Starke*, Naturwiss. **34**, 69 (1947); vgl. ferner *M. Haissinsky*, J. Chim. physique **47**, 415 (1950).

[17] *G. T. Seaborg*, Chem. Engng. News **23**, 2190 (1945).

lich beteiligt, erklärte ihr Verhalten aus dem Einbau der entsprechend der steigenden Ordnungszahl hinzukommenden Elektronen in das 5 f-Niveau, an Stelle des 6 d-Niveaus. Diese Elektronen sind dadurch fester gebunden und ihr Charakter als Valenzelektronen geht verloren. *Seaborg* schlug dementsprechend vor, alle Elemente nach Actinium in Analogie zu den Lanthaniden als Actinide zusammenzufassen. Diese Bezeichnung wird jetzt bereits vielfach verwendet, auch die Namengebung einiger Transurane weist auf diese zum Teil zweifellos bestehende Analogie hin.

Ein wesentliches Ziel unserer Arbeit war, die Berechtigung dieser Auffassung für das Thorium zu prüfen, welches nach *Seaborgs* Auffassung das erste Actinid ist. Die übliche Zusammenfassung der Lanthanide beruht darauf, daß sie als gemeinsames Kennzeichen f-Elektronen besitzen und dadurch bevorzugt die stabile dritte Wertigkeitsstufe und in dieser weitgehend ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Trotz der Stabilität der vierten Wertigkeitsstufe des Th wäre es möglich gewesen, daß die chemischen Eigenschaften seiner dritten Wertigkeitsstufe Ähnlichkeiten mit dem Ac oder Analogien mit dem Verhalten des Ce im dreiwertigen Zustand als erstem Element der Lanthanide ergeben, wodurch die Berechtigung, Th als Actinid zu bezeichnen, erhärtet würde. Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Die schwarze Farbe der Thoriumtrihalogenide und die Instabilität, besonders die Oxydation durch Wasser, verneinen diese Beziehungen völlig (Ac und Ce im dreiwertigen Zustand sind gegen Wasser stabil und farblos bzw. schwach gefärbt). Sie bestätigen aber die Zugehörigkeit des Th zur vierten Gruppe des Periodensystems, da die Eigenschaften der Zirkon- und Hafniumtrihalogenide äußerst ähnlich sind.

Diesen chemischen Tatsachen entsprechen auch verschiedene spektroskopische Untersuchungen, über welche *Meggers*[18] zusammenfassend berichtet hat, sowie Berechnungen von *Cap*[19] auf wellenmechanischer Grundlage, welche keinen Hinweis auf das Vorliegen von f-Elektronen im Normalzustand von Th oder seiner Ionen ergeben. Für angeregte Zustände, die aber chemisch belanglos sind, liegen verschiedene Angaben vor[18, 20].

Es hat also das Th weder in physikalischer, noch in chemischer Hinsicht Beziehungen zum Ac, die dem identischen Aufbau der beiden äußeren Elektronenschalen des La und Ce sowie den praktisch gleichen chemischen Eigenschaften ihrer dreiwertigen Verbindungen entsprechen. Daher ist eine Einbeziehung des Th in eine Actinidengruppe, welche eine

---

[18] *W. F. Meggers*, Science (New York) **105**, 507 (1947).

[19] *F. Cap*, Exper. **6**, 291 (1950).

[20] *P. Klinkenberg* und *R. Lang*, nach *R. E. Conninck*, J. chem. Soc. London **1949**, Suppl. 235.

Analogie zur Lanthanidengruppe bedeuten soll, nicht sinnvoll. Dies haben wir schon in unserer ersten Mitteilung[1] betont.

Damit soll aber nicht gegen jede Zusammenfassung von Actiniden Stellung genommen werden. Die Transurane, welche infolge des Einbaues von f-Elektronen bevorzugt dreiwertig auftreten, das sind Am, Cm und die folgenden bisher bekannten Elemente, wird man berechtigt als Actinide im engsten Sinne bezeichnen können. Actinide im weiteren Sinne kann man darüber hinaus die Elemente nennen, bei welchen sich der Einbau von f-Elektronen durch Bevorzugung von solchen Wertigkeitsstufen kenntlich macht, die niederer sind, als sich aus der normalen Einordnung in höhere Gruppen mit steigender Ordnungszahl ergibt. Das sind also Np und Pu. Diese Bezeichnung „Actinide im weiteren Sinne" deckt sich mit der „Transurane", solange nicht Elemente gefunden werden, die keine f-Elektronen mehr enthalten. Das ist für Element 104 zu erwarten, welches kein Actinid mehr sein wird. Dieses Element wird übrigens auf Grund einer „Actinidenkontraktion" einen kleineren Ionenradius haben als das Th und sich in seinen chemischen Eigenschaften mehr an das Hf und Zr anschließen.

Es ergibt sich jedenfalls hieraus, daß die Einordnung von „Actiniden" in das Periodensystem, abgesehen von der völlig unpassenden als Ekaosmium usw., nicht so erfolgen darf, daß die 7. Periode mit Ac endet und alle Elemente ab Th nur in einer Nebentabelle unter den Lanthaniden angeführt werden. Das Periodensystem ist deshalb so wichtig, weil es — und nur wenn es — die Aufgabe erfüllt, die Periodizität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente klar herauszustellen, so daß einerseits möglichst alle bestehenden Analogien herausgelesen werden können, anderseits aber die Gefahr von Fehlschlüssen möglichst vermieden wird. Das letztere ist z. B. bei der Anordnung der Lanthanide in c-Gruppen 1 bis 7 nach *Schenk*[21] nicht der Fall, welche darum unzweckmäßig erscheint. Die engen Beziehungen von Th, Pa und U zu den Gruppen 4 a, 5 a und 6 a, welche durch die vorstehende Arbeit für das Th noch erhärtet werden, müssen jeder Aufstellung des Periodensystems durch Einordnung in diese Gruppen zu entnehmen sein. Dem kommt die bloße Anordnung in einer Nebentabelle mit den Lanthaniden nicht nach. Allen Erfordernissen entspricht wohl am ehesten, die 7. Periode in bisher üblicher Weise bis Uran anzuführen, an Stelle von Np (93) aber, wie bei La, einen Hinweis auf eine Nebentabelle zu bringen und darin die Lanthanide sowie, mit Np unter Pm (61) beginnend, die Actinide im weiteren Sinne der obigen Ausführungen einzusetzen. Eine Bezifferung der Nebentabelle entsprechend den ersten sieben Gruppen des Systems, so daß z. B. Ce Gruppe 4 und Pm sowie

[21] *P. W. Schenk*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 52 (1949).

Np Gruppe 7 zugeordnet sind, trägt wesentlich dazu bei, die — in engeren Grenzen als im übrigen System — bestehenden Analogien aufzuzeigen, die *Klemm*[22] für die Lanthanide nachgewiesen hat und deutlicher bei den Actiniden auftreten.

Zusammenfassung.

Die Darstellung von ThJ_3, ThJ_2, $ThBr_3$, $ThBr_2$, $ThCl_3$ und $ThCl_2$ wird beschrieben, welche am besten durch Totalsynthese aus den Elementen erfolgt. Die erreichte Reinheit sinkt gegen die Chloride ab. Die auftretenden Nebenreaktionen mit SiO_2 zu $ThOJ_2$ und Si sowie $ThSi_2$ werden geklärt, sowie das Verhalten von Th-Metall verschiedenen Sauerstoffgehaltes. Die Folgerungen aus den Eigenschaften der Verbindungen des dreiwertigen Thoriums für die Ordnung des Periodensystems, insbesondere der sogenannten Actinidengruppe, wird diskutiert.

Wir sind dem Metallwerk Plansee, Reutte, und den Treibacher Chemischen Werken für Überlassung von Th-Proben zu Dank verpflichtet.

---

[22] *W. Klemm*, Z. anorg. allg. Chem. **189**, 345 (1929).

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

III. Über die Alkylierung von Phenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die p-Toluolsulfosäureester sind als Alkylierungsmittel bereits lange bekannt. Merkwürdigerweise wurde aber bisher nie versucht, höhere Ester als die Hexylverbindungen zur Alkylierung heranzuziehen. Zufolge widersprechender Literaturangaben mußten bei unseren Versuchen erst die Methoden zur Einführung niederer Alkyle überprüft werden, ehe mit höheren Alkyl-p-toluolsulfonaten gearbeitet werden konnte.

Z. Földi[1] setzte zur Alkylierung von Phenolen Benzolsulfosäureester nicht nur mit wäßr. Phenolatlösung um, sondern wandte außerdem sowohl absolut alkohol. Phenolatlösungen wie auch andere Lösungsmittel (vor allem Aceton) an. In letzterem Falle wurde entweder das getrocknete Alkaliphenolat in Aceton gelöst oder nach *Claisen* und *Eisleb*[2] ein Gemisch von Phenol, Aceton und wasserfreiem Kaliumkarbonat auf den Ester einwirken lassen.

Die Reaktion der p-Toluolsulfosäureester mit wäßr. Phenolatlösungen wurde von einer Großzahl von Verfassern angewandt[3]. Von *Finci* wurde ausdrücklich betont, daß keine alkohol. Lösung notwendig sei. Dagegen berichten *K. H. Slotta* und *W. Francke*[4], daß Phenole mit p-Toluol-

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1839 (1920).

[2] *L. Claisen* und *O. Eisleb*, Liebigs Ann. Chem. **401**, 30 (1913).

[3] *C. Finci*, Ann. Chim. applicata **15**, 41. — *F. Ullmann* und *P. Wenner*, Liebigs Ann. Chem. **327**, 120 (1903). — *W. Ismailski* und *B. Rassorenow*, J. russ. physik.-chem. Ges. **52**, 359 (1920). — *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin* jr., J. chem. Soc. London **121**, 642 (1922). — *V. C. Sekera* und *C. S. Marvel*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 345 (1933).

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

sulfosäureestern in 25%iger wäßr. Natronlauge nur zu 30% alkyliert werden und auch die Methode von *Claisen* und *Eisleb* wenig günstig sei. Es wäre daher notwendig, die p-Toluolsulfosäureester in alkohol. Lösung mit Ätzkali bei Wasserbadtemperatur umzusetzen.

Wir haben festgestellt, daß Phenole mit p-Toluolsulfosäureestern am günstigsten in wäßr. Natronlauge alkyliert werden. Die Ester sind wesentlich reaktionsfreudiger als die Halogenide, so daß in dieser Weise auch hohe Alkylreste sehr rasch und ohne besondere Schwierigkeiten eingeführt werden konnten. Bei höheren Alkylen (mit über 12 C-Atomen) bildete sich eine geringe Menge des entsprechenden Alkohols durch Verseifung des Esters zurück. Dieser konnte aber leicht (z. B. durch Umkristallisieren) aus dem Äther entfernt werden.

Während die Alkylierung mit primären ein- und mehrwertigen aliphatischen p-Toluolsulfosäureestern auch bei den erstmalig durchgeführten Reaktionen mit höheren Alkylderivaten keinerlei Schwierigkeiten bereitete, gaben die Sulfosäureester sekundärer Alkohole schlechtere Ausbeuten. Bei den Estern cycloaliphatischer Alkohole sanken diese sogar auf etwa 20% d. Th. In diesen beiden Fällen war während der Reaktion deutlich der Geruch nach Olefin zu bemerken. (Die von uns optimal gefundenen Bedingungen werden im Versuchsteil tabellarisch gebracht.)

Bei Allylierungen trat vor allem bei zu hohen Temperaturen Polymerisation ein. Der reaktionsfähige p-Toluolsulfosäurebenzylester neigte sehr zu Nebenreaktionen, so daß wir in wäßr. Medium nur wenig Benzylphenyläther erhielten. In diesem einzigen Fall war der Umsatz mit einer absolut alkohol. Lösung des Natriumphenolats vorteilhafter.

Wir haben Methylierungen der drei Kresole, Nitro- und Chlorphenole unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß den Säurecharakter des Phenols erhöhende Substituenten (Halogene, Nitrogruppen) vor allem in o-, aber auch in p-Stellung die Alkylierung des Hydroxyls am meisten behindern. In o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl wirkte allerdings schon eine Methylgruppe etwas störend (vgl. Tabelle 3). Unsere diesbezüglichen Beobachtungen stimmen im allgemeinen mit den von *Földi*[1] bei den Benzolsulfosäureestern festgestellten überein.

Mit dem p-Toluolsulfosäuremethyl- und -äthylester haben wir auch mehrwertige Phenole alkyliert, wobei jeweils eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert werden konnten.

Aromatische p-Toluolsulfosäureester reagierten sehr träge und alkylierten in Gegenwart von wäßr. Lauge kaum. Aber auch in absolut alkohol. Lösung setzten sich z. B. äquimolare Mengen Natriumphenolat und Phenylester nur zum geringen Teil zum Diphenyläther um, während viel Ester unverändert blieb.

Da es sich gezeigt hatte, daß bei den Alkylierungen mit p-Toluolsulfosäureestern ein allmähliches Zusammenbringen der einzelnen Komponenten nicht erforderlich war und daß weiter fast alle Umsetzungen in wäßrig-alkoholischer Lösung glatt verliefen, haben wir auch erfolgreich versucht, von p-Toluolsulfochlorid, Alkohol und Phenol ausgehend, direkt die entsprechenden Äther darzustellen. Es war hierzu nötig, das nach der Umsetzung des Sulfochlorids mit dem Alkohol resultierende Reaktionsgemisch auf die für eine optimale Alkylierung erforderliche Alkalikonzentration einzustellen, bevor das Phenol zugesetzt wurde. Mußte der Ester mit Pyridin dargestellt werden, erwies sich eine solche Vereinfachung der Ätherdarstellung nicht günstig, da die Bildungsgeschwindigkeit von Pyridiniumverbindungen beträchtlich mit der Alkylierung konkurrierte (vgl. Tabelle 4).

Experimenteller Teil.

Phenetol. 19 g (0,2 Mol) Phenol wurden in 65 ccm 3 n Natronlauge (0,2 Mol NaOH) gelöst, mit 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat versetzt und 1 Std. am siedenden Wasserbad unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Dann wurden 10 ccm 6 n NaOH hinzugefügt und 30 Min. weiter erhitzt wie oben. Nach dem Erkalten wurde die obere organische Schicht mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Produkt im Vak. destilliert. Ausbeute: 19,2 g Phenyläthyläther (78,7% d. Th.); n_D^{20}: 1,5075.

Tabelle 1. Methylierungen und Äthylierungen des phenolischen Hydroxyls.

Äther	Einsatzmengen in Mol		Konzentration der NaOH	Reaktions-Temp. in °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
	Phenol	Ester				
Anisol	0,2	0,2	2 n	70—90	82,7	—
Guajakol	0,5	0,5	3 n	70—90	46,0	in N_2-Atmosphäre; Nebenprodukt: 26% Veratrol
Veratrol	0,2	0,4	2 n	70—90	75,4	in N_2-Atmosphäre
Nerolin	0,1	0,1	2 n	70—90	96,3	—
p-Methoxyacetophenon	0,475	0,48	3 n	70—90	85,0	—
o-Methoxybenzaldehyd	0,2	0,2	3 n	70—90	70,0	—
Hydrochinondimethyläther	0,2	0,4	2 n	70—90	77,8	in N_2-Atmosphäre
Phenetol	0,2	0,2	3 n	95	78,7	—
Nerolin Neu	0,2	0,2	3 n	95	90,0	—
Hydrochinondiäthyläther	0,2	0,4	3 n	95	85,0	in N_2-Atmosphäre

In entsprechend gleicher Weise wurden die Produkte der Tabelle 1 dargestellt. Die Alkylierung mit Sulfosäureestern sekundärer Alkohole wurde am besten bei niederen Temp. durchgeführt. Nach Zusatz des Laugenüberschusses wurde in diesen Fällen nur kurz auf Temp. von 60 bis 80° erwärmt.

n-Hexylphenyläther. 19 g Phenol (0,2 Mol) wurden in 32 ccm 6 n NaOH (0,2 Mol) gelöst und mit 52 g n-Hexyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) versetzt. Unter Rühren wurde dieses Gemisch 1 Std. im Ölbad von 150° auf etwa 115° zum Sieden erhitzt. Darnach wurden weitere 10 ccm 6 n NaOH hinzugefügt und 15 Min. wie oben erhitzt. Vor dem völligen Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, erkalten gelassen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiteraufgearbeitet. Durch zweimalige Vakuumdestillation bei 113 bis 114°/9 mm wurden 29,96 g n-Hexylphenyläther erhalten (84,2% d. Th.); n_D^{20}: 1,4921.

Ebenso wurden die Äther in Tabelle 2 erhalten.

Allylphenyläther. Je 0,2 Mol Allyl-p-toluolsulfonat, Phenol und 6 n NaOH wurden gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch von selbst auf 45 bis 50° erwärmte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch erkalten gelassen, mit Äther ausgezogen und wie üblich weiterbehandelt. Bei einer derartigen Durchführung konnten 15,7 g Allylphenyläther erhalten werden, das sind 58,6% d. Th.

Benzylphenyläther. Bei der Behandlung von wäßr. Phenolatlösungen mit Benzyl-p-toluolsulfonat in einer der Darstellung des Allylphenyläthers ähnlichen Reaktion konnten stets nur hochsiedende Gemische verschiedener Körper erhalten werden. Es wurde daher die Darstellung in absol. Alkohol versucht.

Tabelle 2. Alkylierungen des phenolischen Hydroxyls mit Sulfosäureestern höherer, mehrwertiger und substituierter Alkohole.

Produkt	Einsatzmengen in Mol		Reaktions-Temp. in °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
	Phenol	Ester			
n-Propylphenyläther	0,2	0,2	115	78,0	—
n-Butylphenyläther	0,2	0,2	115	79,2	—
iso-Amylphenyläther	0,2	0,2	115	79,1	—
n-Hexylphenyläther	0,2	0,2	115	84,2	—
n-Octylphenyläther	0,1	0,1	115	83,0	—
n-Dodecylphenyläther	0,1	0,1	115	85,0	—
n-Octadecylphenyläther	0,1	0,1	115	66,0	—
iso-Propylphenyläther	0,2	0,2	60—80	55,5	—
Cyclohexylphenyläther	0,1	0,1	60—80	17,0	—
1,2-Diphenoxyäthan	0,2	0,1	105	84,0	aus Glykoldi-p-toluolsulfonat
1,6-Diphenoxyhexan	0,2	0,1	108	98,0	aus Hexandiol-(1,6)-di-p-toluolsulfonat
1-Methoxy-2-phenoxyäthan	0,2	0,2	95	76,8	aus 2-Methoxyäthyl-p-toluolsulfonat
2-Chloräthylphenyläther	0,2	0,2	110	81,0	—

Tabelle 3. Substituenteneinfluß bei der Methylierung des phenolischen Hydroxyls.

Produkt	Sdp. in °C/mm Hg	n_D^{20}	Schmp. in °C	Ausbeute in % d. Th.
o-Nitroanisol	134/9	1,5616	—	65,0
m-Nitroanisol	121—123/8	—	38	94,2
p-Nitroanisol	—	—	52	85,0
Methyl-o-tolyläther	55,5/9,5	1,5183	—	76,0
Methyl-m-tolyläther	56,5/9	1,5147	—	86,0
Methyl-p-tolyläther	56,2/9	1,5132	—	83,0
o-Chloranisol	77—78/10	1,5451	—	63,0
m-Chloranisol	70/9	1,5365	—	86,0
p-Chloranisol	71,5/9	1,5351	—	82,7

Tabelle 4. Alkylierung mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung derselben.

Äther	Einsatzmengen in Mol			Reaktions-		Einsatzmengen in Mol		Alkylierungstemp. in °C	Ausbeute in % d. Th. bez. auf	
	Sulfochlorid	Alkohol	NaOH	Temp. °C	Zeit Stdn.	Phenol	NaOH		S. Ch.	Phenol
Nerolin Neu	0,25	0,45	0,25	15	3	0,2	0,2	95	77	96
Propylphenyl	0,66	1	2,5	35	1/2	0,66	—	115	74	74
iso-Butylkresyl	0,66	1	2,5	35	1/2	0,66	—	115	75	75
n-Butylphenyl	0,25	0,25	0,25	15 bis 20	4	0,2	0,2	115	67	84
n-Butylphenyl	0,25	0,25	—	— 5 bis — 2	4	0,2	0,45	95	46,2	57,7[5]

4,8 g Natrium (0,2 Mol) wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 19 g frisch destilliertem, wasserfreiem Phenol (0,2 Mol) versetzt. Zu dieser absolut alkohol. Phenolatlösung wurden 52,4 g Benzyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) hinzugefügt und dieses Gemisch unter Rühren 2 Stdn. bei 60 bis 70° gehalten. Nach Zusatz von Wasser fiel der Benzylphenyläther aus, wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es wurden 36,4 g erhalten (98,8% d. Th., Schmp. 39°). Vor Zugabe des Wassers konnte auch ein Großteil des Alkohols abdestilliert werden.

Versuche zur Untersuchung des Substituenteneinflusses.

Um den Substituenteneinfluß studieren zu können, wurden die in Tabelle 3 angeführten Methylierungen in der folgenden Weise durchgeführt: Es wurden

[5] Darstellung des Esters mit 0,5 Mol Pyridin.

durchwegs 0,2 Mol des betreffenden Phenols in 65 ccm 3 n NaOH (0,2 Mol) gelöst und mit 37,5 g p-Toluolsulfosäuremethylester (0,2 Mol) versetzt. Dieses Gemisch wurde in allen Fällen 30 Min. bei 60 bis 70° gerührt, dann mit 10 ccm 6 n NaOH versetzt und 30 Min. am Wasserbad unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die sich abscheidenden Produkte in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit NaOH und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers wurde im Vak. destilliert.

Alkylierung mit p-Toluolsulfosäureestern ohne Isolierung derselben.

Nerolin Neu. 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) und 20 g Äthylalkohol (0,45 Mol) wurden bei 15° mit 40 ccm 25%iger NaOH versetzt und 3 Stdn. bei 15° gerührt. Darnach wurden 29 g β-Naphthol (0,2 Mol), 8 g Ätznatron (0,2 Mol) und 10 ccm Wasser hinzugefügt, so daß eine etwa 4 n Natronlaugekonzentration erreicht wurde. Dieses Gemisch wurde 30 Min. am siedenden Wasserbad erhitzt, mit 10 ccm 6 n NaOH versetzt und abermals 30 Min. wie oben erhitzt. Die nach dem Erkalten gebildete Kristallmasse wurde abgesaugt, mit verd. NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 33,0 g β-Naphthyläthyläther, Schmp. 36°. Auf eingesetztes β-Naphthol bezogen, betrug die Ausbeute 96% d. Th., auf p-Toluolsulfochlorid bezogen, 77% d. Th.

In entsprechender Weise wurden die Versuche der Tabelle 4 durchgeführt.

n-Butylphenyläther. 18,5 g n-Butylalkohol (0,25 Mol) und 40 g Pyridin (0,5 Mol) wurden bei — 5° unter Rühren mit 47,5 g p-Toluolsulfochlorid (0,25 Mol) versetzt und 4 Stdn. bei — 5 bis — 2° gerührt. Darnach wurden 19 g Phenol (0,2 Mol), 32 ccm 6 n NaOH (0,2 Mol) und 10 g Ätznatron (0,25 Mol) hinzugefügt und unter Rühren 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe weiterer 10 ccm NaOH und kurzem Erhitzen wurde erkalten gelassen, mit Wasser und Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Nach Ausschütteln der ätherischen Schicht mit HCl, NaOH und Wasser wurde diese getrocknet. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 17,3 g n-Butylphenyläther mit dem Sdp. 88°/9,5 mm und n_D^{20} : 1,4978 gewonnen. Ausbeute, bezogen auf Phenol, 57,7% d. Th., auf p-Toluolsulfochlorid und Butanol 46,2% d. Th.

Zusammenfassung.

Die bisher nur zur Einführung niederer Alkylreste verwendeten p-Toluolsulfosäureester werden erstmalig auch zur Darstellung von höheren Alkylphenyläthern herangezogen. Der Substituenteneinfluß wird festgestellt.

Es wird mitgeteilt, daß zur Darstellung solcher Äther keine Isolierung der Sulfosäureester erforderlich ist.

Zur Kenntnis der Sulfosäureester.

IV. Über die Alkylierung von Alkoholen, Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Von

F. Drahowzal und **D. Klamann.**

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Die Alkylierung aliphatischer Hydroxylgruppen mit Hilfe von p-Toluolsulfosäureestern ist nur sehr selten, wohl wegen der geringen Aussicht auf befriedigende Ergebnisse, versucht worden. *G. R. Clemo* und *W. H. Perkin* jr.[1], sowie *J. Ferns* und *A. Lapworth*[2] alkylierten lediglich Benzylalkohol. *L. Blanchard*[3] erhielt Methyläther von Chloralkoholen durch mehrstündiges Erhitzen derselben auf 150° mit Methyl-p-toluolsulfonat, und *J. Ferns* und *A. Lapworth* setzten Natriumäthylat und Phenyl-p-toluolsulfonat zu Phenetol um. *M. S. Morgan* und *L. H. Cretcher*[4] stellten noch fest, daß in Gegenwart von Äthylalkohol Sulfosäureäthylester mit Natriumäthylat nach einer Reaktion II. Ordnung reagieren.

Ebenso spärlich sind die Angaben über die Alkylierung von Merkaptanen und Thiophenolen. *H. Gilman* und *N. J. Beaber*[5] haben den p-Toluolsulfosäure-äthyl- und -2-chloräthylester in Gegenwart von 15- bis 20%iger Natronlauge auf diese einwirken gelassen. *K. H. Slotta* und *W. Franke*[6] dagegen haben Propyl- sowie Butyl-p-tolylsulfid durch Erhitzen mit der berechneten Menge Ester und Ätzkali erhalten, wobei sie nicht in allen Fällen Alkohol als Lösungsmittel verwenden mußten. An

---

[1] J. chem. Soc. London **121**, 642 (1922).
[2] J. chem. Soc. London **101**, 273 (1912).
[3] Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 824 (1927).
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 375 (1948).
[5] J. Amer. chem. Soc. **47**, 1449 (1925).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 678 (1930).

höheren Alkylierungen wurden unseres Wissens nur einmal eine solche von *J. Kenyon* und Mitarbeitern[7] beim Thiophenol mit dessen Natriumsalzlösung in Alkohol und dem β-Octyl- und Benzylmethylcarbinol-p-toluolsulfonat durchgeführt.

Trotz der geringen Aussicht auf Erfolg haben wir der Vollständigkeit halber auch die Alkylierung aliphatischer Alkohole versucht. Die noch billigen niederen Alkohole können dabei einfach im Überschuß angewandt werden und so gleichzeitig als Lösungsmittel dienen. Ihr Lösevermögen für Ätzalkalien genügte auch, um mit solch einem im Überschuß verwandten Alkohol entsprechend konzentrierte alkoholische Laugen herzustellen, die dann mit den verschiedensten p-Toluolsulfosäureestern in der Siedehitze umgesetzt wurden. Es konnte aber auch dem wasserfreien Alkohol die nötige Menge Natrium zur Bildung des Alkoholates zugesetzt und diese Lösung wie oben mit einem Ester zur Reaktion gebracht werden. Die Ausbeuten waren nach beiden Arbeitsweisen etwa gleich und betrugen zirka 70 bis 80% d. Th. Die erstgenannte Darstellungsart hatte den Vorteil, daß der benötigte Alkohol nicht absolutiert zu werden brauchte.

Bei den wesentlich kostbareren höheren aliphatischen Alkoholen, die außerdem Ätzalkalien kaum lösen, wurden Natriumalkoholate in Gegenwart von Benzol hergestellt, die dann mit dem Sulfosäureester bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches umgesetzt wurden.

Die so dargestellten höheren Äther enthielten aber stets noch Alkohole, die sowohl von einer unvollständigen Umsetzung des Alkoholats als auch von teilweiser Verseifung der Ester herstammten. Dieser Alkoholgehalt der Dialkyläther stieg mit zunehmendem Molekulargewicht der Alkylreste und mußte durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure entfernt werden.

Sekundäre Alkohole ließen sich ebenfalls alkylieren, und es konnte auch mit deren p-Toluolsulfosäureestern alkyliert werden. Bei der Darstellung des n-Propyl-iso-propyläthers ergab n-Propylalkohol mit dem iso-Propyl-p-toluolsulfonat alkyliert etwas schlechtere Ausbeuten als der iso-Propylalkohol mit n-Propyl-p-toluolsulfonat. Dies läßt erkennen, daß der Unterschied in der Alkylierbarkeit zwischen primärem und sekundärem Hydroxyl nicht so groß ist, wie die Wirksamkeit als Alkylierungsmittel beim Übergang zum sekundären Alkohol-p-toluolsulfonat absinkt. Unsere Versuche zur Darstellung des Äthylbenzyläthers mit dem Äthyl-p-toluolsulfonat bestätigten sowohl die Angaben von *Clemo* und *Perkin*[1] als auch die von *Ferns* und *Lapworth*[2].

Nachdem sich Phenole in wäßrig-alkalischer Lösung glatt alkylieren ließen, wurde versucht, auch die sich ähnlich verhaltenden Thiokörper

[7] *J. Kenyon, H. Phillips* und *V. P. Pittman*, J. chem. Soc. London **1935**, 1072.

umzusetzen. Tatsächlich konnten auch hier vorzügliche Ausbeuten erzielt werden, wobei selbst die Einführung von Dodecylresten leicht gelang, ohne daß eine Änderung des für die Phenolalkylierung ausgearbeiteten Verfahrens nötig war[8]. Besonders sei nur auf die guten Ausbeuten an Äthylen-bis-p-tolylsulfid hingewiesen, das durch Alkylierung von p-Thiokresol mit dem Glykoldiester erhalten wurde.

Bei der Darstellung des n-Dodecylbutylsulfids mit Hilfe des Dodecyl-p-toluolsulfonats waren 13,3% des eingesetzten Esters in Di-n-dodecylsulfid übergegangen. Ob sofort ein Austausch der Alkylgruppe des Esters mit der des Merkaptans oder erst nachträglich mit der des schon gebildeten Dodecylbutylsulfids erfolgt, muß noch untersucht werden.

Ähnlich wie beim n-Propyl-iso-propyläther konnte auch beim n-Butyl-iso-propylsulfid entweder Butylmerkaptan mit dem iso-Propylester oder iso-Propylmerkaptan mit dem Butylester alkyliert werden. Die hier noch viel augenscheinlichere Verbesserung der Ausbeute bei Alkylierung der sekundären Sulfhydrilgruppe mit primärem Ester (vgl. Tabelle 2) läßt vermuten, daß sekundäre Merkaptane leichter alkylierbar sind als primäre.

Experimenteller Teil.

Äthyl-n-butyläther.

In 50 ccm absol. Äthanol wurden 5 g Na (0,22 Mol) gelöst und 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren allmählich erwärmt, wobei die Reaktion ziemlich spontan eintrat. Nach Abklingen derselben wurde noch 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, erkalten gelassen, eine 10%ige NaCl-Lösung zugefügt und geschüttelt. Der sich nun abscheidende Äther wurde abgetrennt, mehrmals mit NaCl-Lösung gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Ausbeute: 15,8 g Äthyl-n-butyläther vom Sdp. 90 bis 91°, d. s. 77,5% d. Th.

Methyl-n-octadecyläther.

Bei einer analogen Darstellung von 0,1 Mol Methyl-n-octadecyläther wurden 25 g eines Rohproduktes erhalten, das 30% Octadecylalkohol und 8,6% überschüssigen Octadecylester enthielt, so daß die Ausbeute an Äther nur 61% d. Th. betrug.

n-Propyl-iso-propyläther.

24 g Isopropylalkohol (0,4 Mol) wurden mit 4,6 g Na (0,2 Mol) umgesetzt und 43 g n-Propyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) zugegeben. Nach Zusatz von 50 ccm Aceton wurde 2 Stdn. am Wasserbad gekocht, mit NaCl-Lösung versetzt, der gebildete Äther abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausbeute 10 g n-Propyl-iso-propyläther, d. s. 49% d. Th. bez. auf den Ester.

Der vorstehende Versuch wurde analog unter Verwendung des n-Propylalkohols und Isopropylesters wiederholt. Hierbei konnten nur 8 g des Äthers gewonnen werden (39% d. Th.).

---

[8] *F. Drahowzal* und *D. Klamann*, Mh. Chem. **82**, 562 (1951).

Äthyl-n-octyläther.

13 g n-Octylalkohol (0,1 Mol) und 50 ccm trockenes Benzol wurden unter Rühren mit 2,3 g Na (0,1 Mol) versetzt und zur Beendigung der Reaktion am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde eine Lösung von 20 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,1 Mol) in 50 ccm Benzol hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 2 Stdn. wie oben gekocht. Nach Versetzen mit Wasser wurde die Benzolschicht abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Es wurden 6,3 g Äthyl-n-octyläther vom Sdp. 74°/9 mm gewonnen, d. s. 40,3% d. Th.

In dieser Weise wurden auch die anderen Äther der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1. Darstellung von Dialkyläthern mit p-Toluolsulfosäureestern und den Natriumalkoholaten in Benzol.

Äther	Einsatzmenge in Mol				Ausbeute in % d. Th.
	Alkohol		Ester		
Äthyl-n-octyl	n-Octyl	0,1	Äthyl	0,1	40,3
n-Butyl-n-octyl	n-Butyl	0,1	n-Octyl	0,1	52
n-Butyl-n-octyl	n-Octyl	0,1	n-Butyl	0,1	59,5
Äthylbenzyl	Benzyl	0,2	Äthyl	0,2	62

Äthyl-n-octyläther.

In 30 ccm Äthylalkohol wurden 4 g NaOH (0,1 Mol) aufgelöst und dann 29 g n-Octyl-p-toluolsulfonat hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde 1 Std. unter Rühren und Rückfluß am Wasserbad gekocht, mit weiteren 2 g NaOH versetzt und abermals 30 Min. wie oben erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und der abgeschiedene Äthyloctyläther in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der durch anschließende Vakuumdestillation erhaltene Äthyloctyläther enthielt noch 10,4% n-Octylalkohol. Nach Entfernen desselben mit Schwefelsäure resultierten 11,45 g Äthyl-n-octyläther, d. s. 72,5% d. Th.

Methyl-n-octadecyläther.

In gleicher Weise wurde der Methyl-octadecyläther aus Methanol, Ätznatron und n-Octadecyl-p-toluolsulfonat hergestellt. Hier resultierten zunächst 30,3 g Rohprodukt, das 29,9% n-Octadecylalkohol und auch 9,6% überschüssigen Ester enthielt. Die Ausbeute an Methyl-n-octadecyläther betrug 68% d. Th.

Äthylbenzyläther.

22 g Benzylalkohol (0,2 Mol), 65 ccm 3 n-Natronlauge und 40 g Äthyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) wurden 30 Min. unter Rühren am siedenden Wasserbad erhitzt, 10 ccm 6 n-Natronlauge hinzugefügt und abermals 30 Min. in gleicher Weise erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei der Vakuumdestillation in drei Fraktionen geteilt, von denen die niedrigste 22% und die zweite 51% Benzylalkohol enthielt, während die dritte aus reinem, überschüssigem Benzylalkohol bestand. Äthylbenzyläther konnte nach Entfernung des Benzylalkohols nur in einer Menge von 7,75 g erhalten werden, d. s. 28,5% d. Th.; n_D^{20}: 1,4954.

n-Dodecyl-p-tolylsulfid.

13 g p-Thiokresol, 16 ccm 6 n-Natronlauge und 34 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat (je 0,1 Mol) wurden unter Rühren im Ölbad von zirka 150° 45 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und das erstarrte weiße Reaktionsprodukt abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 24,3 g (83,2% d. Th.). Feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 31 bis 31,5°.

$C_{19}H_{32}S$ (M = 292,50). Ber. S 10,96. Gef. S 10,99.

n-Dodecyl-n-butylsulfid.

13,5 g n-Butylmerkaptan (0,15 Mol) wurden in 24 ccm 6 n-Natronlauge gelöst, mit 51 g n-Dodecyl-p-toluolsulfonat (0,15 Mol) versetzt und unter Rühren 45 Min. im Ölbad wie oben erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm 6 n-Lauge wurde abermals 30 Min. erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Nach Waschen der Ätherlösung mit verd. NaOH und Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde das Produkt im Vak. fraktioniert. Hierbei wurden bei 168 bis 171°/9 mm 31,37 g Dodecylbutylsulfid mit der Refraktion n_D^{20}: 1,4648 erhalten, d. s. 81% d. Th.

$C_{16}H_{34}S$ (M = 258,49). Ber. S 12,40. Gef. S 12,57.

Der Destillationsrückstand erstarrte nach dem Erkalten und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltene reinweiße, kristalline Substanz (3,7 g) hatte einen Schmp. von 40 bis 41°. Ihr Mischschmp. mit Di-n-dodecylsulfid von 40 bis 41° zeigte keine Depression. Durch Schwefelbestimmung konnte sie eindeutig als Didodecylsulfid identifiziert werden. Die 3,7 g Reinsubstanz entsprachen 13,3% des eingesetzten Dodecylesters.

$C_{24}H_{50}S$ (M = 370,70). Ber. S 8,65. Gef. S 8,50.

Tabelle 2. Alkylierung von Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern.

Sulfid	Eingesetztes Merkaptan	Menge in Mol	Reaktions- Zeit Stdn.	Reaktions- Temp. °C	Ausbeute in % d. Th.	Bemerkungen
Äthyl-p-tolyl	p-Thiokresol	0,1	1/2	97°	76,0	91—92°/9 mm n_D^{20}: 1,5568
n-Butyl-p-tolyl ...	p-Thiokresol	0,1	1/2	112°	83,5	120—122°/9 mm n_D^{20}: 1,5408
n-Dodecyl-p-tolyl .	p-Thiokresol	0,1	3/4	114°	83,2	Schmp. 31—31,5° C
Äthylen-bis-p-tolyl	p-Thiokresol	0,2	3	114°	95,0	Schmp. 80° C
n-Dodecyl-n-butyl.	n-Butyl	0,15	3/4	113°	81,0[9]	168—171°/9 mm n_D^{20}: 1,4648
n-Butyl-iso-propyl.	n-Butyl	0,2	4	60—80°	75,0	78,5—79°/61 mm
n-Butyl-iso-propyl.	iso-Propyl	0,2	4	60—80°	92,5	n_D^{20}: 1,4479

[9] Nebenprodukt: 13,3% Di-n-dodecylsulfid.

n-Butyl-iso-propylsulfid.

15,2 g iso-Propylmerkaptan (0,2 Mol) wurden in 32 ccm 6 n-NaOH gelöst und mit 46 g n-Butyl-p-toluolsulfonat (0,2 Mol) 4 Stdn. am Wasserbad auf 60 bis 80° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden bei der Vakuumdestillation 24,4 g n-Butyl-iso-propylsulfid bei 78,5 bis 79°/61 mm erhalten (92,5% d. Th.); n_D^{20}: 1,4479.

$C_7H_{16}S$ (M = 132,26). Ber. S 24,24. Gef. S 24,52.

Analog wurden die übrigen Sulfide dargestellt (siehe Tabelle 2).

Zusammenfassung.

Die Alkylierbarkeit von Alkoholen sowie von Merkaptanen und Thiophenolen mit p-Toluolsulfosäureestern wurde studiert. Hierbei zeigte sich, daß die Sulfhydrilgruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit weitgehendst dem phenolischen Hydroxyl gleichen. Die Alkylierung aliphatischer Alkohole bedurfte besonderer Methoden.

Über einige β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole.

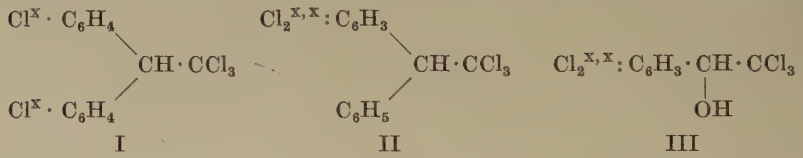
Von

R. Riemschneider[1].

Aus dem Chemischen Institut der Universität, Berlin-Dahlem.

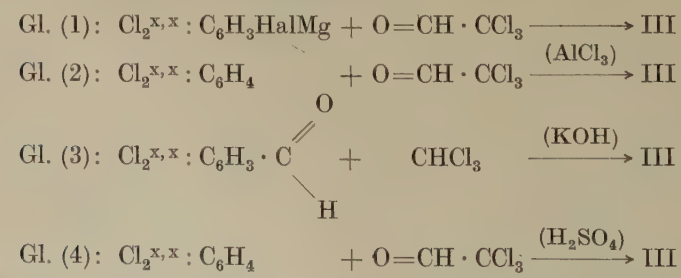
(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Um die Voraussetzungen für die Synthese der bisher unbekannten, mit den β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[x-chlor-phenyl]-äthanen [DDT-Wirkstoffen (I)] isomeren β,β,β-Trichlor-α-phenyl-α-[x,x-dichlor-phenyl]-äthane (II) zu schaffen, wurde die Herstellung einiger β,β,β-Trichlor-α-



I II III

[x,x-dichlor-phenyl]-äthanole (III) versucht[2]. Von den vier Reaktionen [Gl. (1) bis (4)], die für die Synthese von III-Isomeren vor allem in Betracht zu ziehen sind, wurden in vorliegender Arbeit die in Gl. (1) und (2) angegebenen herangezogen.



[1] Anschrift des Verfassers: Berlin-Nikolassee, Hohenzollernplatz 1.

[2] II-Isomere konnte Verfasser durch Umsetzung von β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanol mit den isomeren Dichlor-benzolen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Aluminiumchlorid oder Zinntetra-

Die Anwendung der Umsetzung nach Gl. (3) erschien dem Verfasser nicht vorteilhaft, wenn auch die Reaktion von 3,4-Dichlor-benzaldehyd und Chloroform [gemäß Gl. (3)] Gegenstand einer Patentanmeldung[3] ist. Im Rahmen eigener Untersuchungen über ähnliche Kondensationen, z. B. die Umsetzung von 2-, 3- oder 4-Chlor-benzaldehyd und Chloroform, hatte sich ergeben, daß derartige Reaktionen nur in sehr schlechter Ausbeute zu den erwarteten Karbinolen führen. Die Herstellung von III-Isomeren mittels *Baeyer*-Kondensation [Gl. (4)] scheidet völlig aus, da vier der von uns herangezogenen Di- und Trichlor-benzole in Gegenwart von konzentrierter oder SO_3-haltiger Schwefelsäure überhaupt nicht mit Chloral kondensieren. Aber auch die Anwendbarkeit der *Grignard*schen sowie der Aluminiumchloridreaktion [Gl. (1) und (2)] erschien nicht von vornherein völlig gesichert: Die *Grignard*sche Reaktion ist zur Synthese von β,β,β-Trichlor-α-aryl-äthanol-Derivaten nur selten herangezogen worden; von den halogensubstituierten β,β,β-Trichlor-α-phenyl-äthanolen sind nur einige Monohalogensubstitutionsprodukte, z. B. das β,β,β-Trichlor-α-[4-chlor-phenyl]-äthanol[4], unter Verwendung dieser Methode synthetisiert worden, so daß Erfahrungen über die Umsetzung von $Cl_2^{x,x}$: C_6H_3HalMg-Verbindungen mit Chloral zur Synthese von III-Isomeren erst gesammelt werden mußten. Z. B. galt es, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Bildung von Diphenylkörpern verhindert und Komplikationen durch Reagieren mehrerer Halogenatome der verwendeten gemischthalogenierten Benzole vermieden werden. Obwohl die Aluminiumchlorid- [Gl. (2)] gegenüber der *Grignard*schen Reaktion hinsichtlich Ausgangsmaterial wesentliche Vorteile zu bieten schien (Verwendung von Dichlor-benzolen statt Dichlor-brom- bzw. jod-benzolen), wurde die *Grignard*sche Methode [Gl. (1)] zuerst herangezogen, da nur mit Hilfe dieser Reaktion die Synthese *definierter* III-Isomerer möglich erschien; bei Anwendung der Aluminiumchloridmethode hingegen waren Substanz*gemische* zu erwarten, bei deren Identifizierung man kaum ohne weitere Syntheseversuche würde auskommen können.

Versuchsergebnisse.

Vorversuche über die Reaktionsfähigkeit der Dichlor-brom- und Dichlor-jod-benzole gegenüber Magnesium ergaben, daß besonders die letzteren glatt mit Magnesium unter Bildung entsprechender *Grignard*-

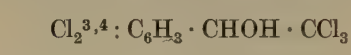
---

chlorid als Kondensationsmittel *nicht* erhalten. Versuche mit Bortrifluorid und anderen Kondensationsmitteln sind zur Zeit im Gange. — Bortrifluorid hat Verfasser mit Erfolg zur Herstellung des β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthans (aus Anisol und Chloral) und einiger anderer DDT-Körper verwenden können (unveröffentlicht).

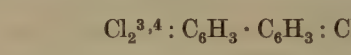
[3] Ciba-A. G., Schweiz. P. 258755 (Ref.: Chem. Zbl. **1950 I**, 335/36).

[4] *H. L. Haller* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **67**, 1591 (1945).

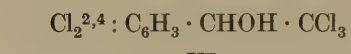
Verbindungen reagieren. Die zur Darstellung von 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jod-benzol in der Literatur vorliegenden Angaben waren zum Teil unzureichend, so daß Modifizierungen und Verbesserungen notwendig waren. Einzelheiten darüber im Versuchsteil. Bei der Umsetzung der aus den genannten Dichlor-jod-benzolen und Magnesium in Äther hergestellten *Grignard*-Verbindungen mit Chloral zeigte sich, daß die Anwendung konzentrierter Lösungen, Arbeiten bei 0° und sofort anschließendes Aufarbeiten die Ausbeute an Karbinol günstig beeinflussen (meist 30 bis 40%). Die schlechte Ausbeute ($< 25\%$) bei der Darstellung des β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthanols (IV) erklärt sich daraus, daß in diesem Falle beträchtliche Mengen der Organomagnesiumverbindung mit „überschüssigem 3,4-Dichlor-jod-benzol" unter Bildung von 3,3',4,4'-Tetrachlor-diphenyl (V) reagiert haben. Daß bei der Darstellung des β,β,β-Trichlor-α-[2,4- bzw. 2,5-dichlor-phenyl]-äthanols (VI und VII) die Bildung größerer Mengen eines Tetrachlordiphenylkörpers



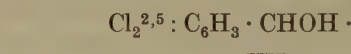
IV



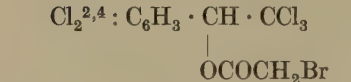
V



VI



VII



VIII

nicht beobachtet worden ist, dürfte auf den Einfluß des o-ständigen Chloratoms der zu ihrer Herstellung verwendeten Dichlor-jod-benzole zurückzuführen sein. IV, VI und VII wurden als Acetylderivate charakterisiert.

Tabelle 1. Fixpunkte der synthetisierten Karbinole und Derivate.

	Schmelzpunkt (Schmp.) Siedepunkt (Sdp.) °C
IV	$Sdp._{1,8}$: 153—155
VI	$Sdp._{0,7}$: 135—137
VII	$Sdp._{1,8}$: 144—147
IV-Acetat	Schmp.: 85—86
VI-Acetat	Schmp.: 83—84
VII-Acetat	Schmp.: 92
VI-Bromacetat	Schmp.: 98

Da die beschriebenen III-Isomeren mit Hilfe der *Grignard*schen Reaktion wegen der umständlichen Gewinnung der Dichlor-jod-benzole und der Nebenreaktionen nur in verhältnismäßig kleinen Mengen hergestellt werden können, wurde auch das hinsichtlich Ausgangsmaterial günstigere Aluminiumchloridverfahren [Gl. (2)] zur Darstellung von III-Verbindungen herangezogen, zumal jetzt die Identifizierung der dabei zu erwartenden Reaktionsprodukte durch Vergleich mit den bereits synthetisierten III-Isomeren möglich war. Es interessierte besonders

die Reaktion von o-Dichlor-benzol mit Chloral, da das bei dieser Umsetzung vor allem zu erwartende IV im Gegensatz zu VI und VII im Petrischalen-Filmtest[5] auf *Drosophila melanogaster*, *Calandra granaria* und andere Testtiere insektizide Wirksamkeit zeigt und da IV bisher in besonders schlechter Ausbeute erhalten worden war; das isomere β,β,β-Trichlor-α-[2,3-dichlor-phenyl]-äthanol (VIII) wird, wenn überhaupt, nur in geringerer Menge entstehen. Die Tatsache, daß nur IV insektizide Wirksamkeit zeigt, steht in Übereinstimmung zu den an tetrasubstituierten β,β,β-Trichlor-α,α-diaryl-äthanen gemachten Befunden: Z. B. hat Verfasser 1947 zeigen können, daß die aus o-Chlor- bzw. o-Fluortoluol und Chloral synthetisierten substituierten β,β,β-Trichlor-α,α-diaryl-äthane größere insektizide Wirksamkeit besitzen als die entsprechenden m- und p-Halogentoluol-Chloral-Kondensationsprodukte[6].

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von o-Dichlorbenzol und Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde in beträchtlicher Menge eine Fraktion erhalten, die beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat ein Acetat vom Schmp. 85° lieferte. Durch Elementaranalyse, Bestimmung der Acetylgruppe und des Mischschmelzpunktes mit dem oben beschriebenen IV-Acetat wurde die Identität dieser Fraktion mit IV sichergestellt.

Experimenteller Teil[7].

1. Herstellung von 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

Acetanilid (IX) —*a*→ 2,4-Dichlor-acetanilid (X) —*b*→ 2,4-Dichlor-anilin (XI) —*c*→ 2,4-Dichlor-jodbenzol (XII).

a und *b*. In eine Lösung von 100 g IX in 600 ccm 80%iger Essigsäure (XIII) wird unter Kühlung bei einer Temp. von 0° bis 10° langsam Chlor eingeleitet. Wenn nach 45 Min. zirka 30 g Chlor aufgenommen worden sind, wird der Chlorstrom verstärkt, wobei Rühren die vollständige Absorption erleichtert. Die Temp. steigt auf 30 bis 40°. Das Reaktionsprodukt wird, wenn nach weiteren 45 Min. im ganzen 105 g Chlor aufgenommen worden sind, einige Stdn. in ein Eisbad gestellt, wobei es zu einem Brei erstarrt. Das abgesaugte, mit wenig eiskalter 40%iger XIII nachgewaschene X wird mit der aus der Mutterlauge (nach Abdampfen der halben Menge XIII im Vak. von 15 mm und Abkühlen) ausgeschiedenen 2. Fraktion X vereinigt und mit einem geringen Überschuß 30%iger Natronlauge versetzt. Durch Wasserdampf-

---

[5] Beschreibung der Methodik: *R. Riemschneider* und *R. Rohrmann*, Anz. Schädlingskunde **23**, 148 (1950); vgl. auch Pharmaz. **3**, 508 (1948).

[6] *R. Riemschneider*, 2. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" **1947**, Tab. 5, lfd. Nr. 105 bis 107 sowie Tab. 9, lfd. Nr. 128 bis 133; ferner 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie" **1949**, S. 693, lfd. Nr. 6a bis 8a (Ref.: Chem. Zbl. **1947 I**, 1404 und **1950 I**, 1652). Vgl. auch Dtsch. Ges.-Wes. **2**, 57 (1947).

[7] Verfasser dankt Herrn *D. Rosahl* für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

destillation[8] im alkalischen Milieu wird aus diesem Gemisch mit einer Ausbeute von 70% d. Th. XI vom Schmp. 60 bis 63° isoliert.

Diese Herstellungsvorschrift stellt eine Verbesserung der Angaben von *Beilstein-Kurbatow*[9], *Reed-Orton*[10] und *Willgerodt-Böllert*[11] dar: Die Chlorierungsdauer wurde auf 1,5 Stdn. reduziert. Durch Abdestillieren von XIII nur bis auf die Hälfte blieben die Verunreinigungen in der Mutterlauge weitgehend gelöst, so daß ein Umkristallisieren von X nicht notwendig war. Im Gegensatz zur sauren Verseifung geht die alkalische in *einem* Arbeitsgang mit der Reinigung von XI und führt zu besseren Ausbeuten.

Bei der sauren Verseifung von X mit konz. HCl muß die Verseifungsdauer bekannt sein, da wir feststellen konnten, daß bei zu langem Kochen die Ausbeute durch Verharzung sinkt: 5 Min. reichten z. B. aus, um 125 g X in 500 ccm siedender konz. HCl zu lösen. Allerdings war das auf diesem Wege erhaltene XI sehr unrein und mußte aus Alkohol umkristallisiert werden.

c. Die Diazotierung von XI wurde im wesentlichen nach *Willgerodt-Böllert*[11] durchgeführt. An Stelle der für die Umsetzung von 50 g XI erforderlichen 53 g KJ haben wir 32,5 ccm 67%ige HJ verwendet. Die Ausbeute an XII vom $Sdp._{0,8}$: 85 bis 87° betrug 80% d. Th.

2. Herstellung von 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) und 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

3-Chlor-anilin (XVI) —*a*→ 3-Chlor-acetanilid (XVII) —*b*→ 3,4-Dichlor-acetanilid (XVIII) + 2,5-Dichlor-acetanilid (XIX) —*c*→ 3,4-Dichlor-anilin (XX) + 2,5-Dichlor-anilin (XXI) —*d*→ 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol (XV).

a, *b* und *c*. Zu 127,5 g eisgekühltem XVI werden portionsweise 105 g Acetanhydrid (XXII) gegeben, bis keine Temperaturerhöhung mehr zu beobachten ist[12]. Ohne erst XVII zu isolieren, werden nach Zugabe von 500 ccm 80%iger XIII unter Eiskühlung 71 g Chlor eingeleitet. Das nach zirka 1 Std. ausgefallene Gemisch von XVIII und XIX wird abgesaugt und mit wenig eisgekühlter 40%iger XIII gewaschen. Die Mutterlauge wird im Vak. bis zur Hälfte eingedampft, abgekühlt, die ausgefallene 2. Fraktion mit der ersten vereinigt und in konz. alkalischem Milieu der Wasserdampfdestillation unterworfen. Übergangene XX und XXI werden gewogen und mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisiert. Bei der anschließenden 2. Wasserdampfdestillation im neutralen Medium geht nur das durch Hydrolyse des XXI-Sulfats entstehende XXI vom Schmp. 48 bis 50° über[13], während das hydrolysenbeständige XX-Sulfat zurückbleibt. Nachdem alles XXI übergetrieben ist, wird der Rückstand mit 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht und XX überdestilliert. XX wurde durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 50 bis 60°) und Methanol (4 : 1) gereinigt. Die Ausbeute an XX vom Schmp. 71° betrug 48%, an XXI vom Schmp. 48 bis 50° 14% d. Th. (bezogen auf XVI).

[8] Die Wasserdampfdestillation verläuft sehr schnell: 70 g XI in 3 Stdn.

[9] Liebigs Ann. Chem. **182**, 95, 104 (1876).

[10] J. chem. Soc. London **91**, 1533 (1907).

[11] Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2641 (1910).

[12] Eine herausgenommene, mit Wasser verdünnte und gewaschene Probe (XVII) zeigte den Schmp. 72,5°.

[13] Aus den in siedendem Petroläther gelösten mittleren (ölig bleibenden) Fraktionen der Wasserdampfdestillation fällt XXI nach einigem Stehen in Eis aus.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchern[9–11, 14] führten wir die Acetylierung von XVI in 20 Min. durch (nicht in mehreren Tagen). Durch veränderte Aufarbeitung konnte die Ausbeute an XXI auf das Dreifache gesteigert werden. Zum Umkristallisieren von XX bewährte sich ein Petroläther-Methanol-Gemisch besser als Ligroin.

d. Die Umwandlung von XX und XXI in XIV und XV wurde wie unter 1 *c* durchgeführt. Das erhaltene XV schmolz bei 20°, das bisher nur einmal beschriebene[15] XIV bei 31,5°; XIV siedete bei 16 mm zwischen 133 und 134°.

3. Herstellung von β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanolen (III).

Zu 60 g Magnesium und einigen Kriställchen Jod wird ein Viertel der Lösungen von 75 g 2,4-bzw. 2,5-Dichlor-jodbenzol in 100 ccm Äther [beim 3,4-Dichlor-jodbenzol (XIV) 75 g in 200 ccm Äther] gegeben. Ohne umzuschütteln wird die Reaktion durch Handwärme in Gang gebracht. Der Rest der Dichlor-jodbenzol-Lösung wird langsam zugetropft, so daß die Reaktion stetig abläuft. Zum Schluß wird schwach auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Magnesium sich weitgehend aufgelöst hat (im Falle XIV darf höchstens 10 Min. nachgewärmt werden). Zu dieser so hergestellten *Grignard*schen Lösung wird nach Abkühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0° vorsichtig eine Lösung von 42 g Chloral in 50 ccm Äther getropft. Jeder Tropfen verursacht ein lebhaftes Aufsieden. Die Lösung färbt sich nach und nach braun unter Ausscheidung eines Niederschlages. — Das Reaktionsprodukt wird sofort auf Eis gegossen, mit verd. HCl und zur Entfernung von Jod mit Natriumsulfit versetzt. Nach gründlichem Waschen wird die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers im Vak. der Ölpumpe fraktioniert. Der Vorlauf enthält vorwiegend Dichlor-benzole und Dichlor-jodbenzole, die tiefer[16] als III sieden und leicht abgetrennt werden können (vgl. Tabelle 1). Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 40%.

Beim Fraktionieren des Reaktionsgemisches, das bei der Herstellung von IV erhalten wird, sinkt die Temp., wenn die Hauptmenge des Karbinols (Ausbeute unter 25%) übergegangen ist. Beim stärkeren Erhitzen destilliert das in „Nebenreaktion" entstandene V zusammen mit wenig IV über. V vom Schmp. 172° erstarrt im Kühler. Ausbeute an V 60%.

Die III-Isomeren IV, VI und VII sind zähflüssige, in reinem Zustand farblose Öle, die, wie fast alle Vertreter dieser Stoffklasse, kaum oder gar nicht kristallisieren. Beim Erwärmen im Vak. über 160° tritt teilweise Zersetzung ein. Mit Wasserdampf sind die III-Isomeren sehr wenig flüchtig.

$C_8H_5OCl_5$. Ber. C 32,6, H 1,70, Cl 60,2.

IV. Gef. C 32,8, H 1,66, Cl 59,9.

VI. Gef. C 33,4, H 1,81, Cl 59,8.

VII. Gef. C 32,9, H 1,70, Cl 59,9.

---

[14] Liebigs Ann. Chem. **196**, 216 (1879).

[15] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1082—1092 (1930): Schmp. 30,5°; $Sdp._{15\,mm}$: 117°.

[16] 2,4-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{0,8\,mm}$: 85 bis 87°; 2,5-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{1,6\,mm}$: 99 bis 103°; 3,4-Dichlor-jodbenzol, $Sdp._{1,7\,mm}$: 101°.

4. Herstellung der β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthylacetate (III-Acetate).

1 g III-Isomeres wird mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 g XXII 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Das sich nach dem Abkühlen beim Eingießen in 100 ccm Wasser abscheidende Öl erstarrte und wurde durch Ausäthern abgetrennt. Die Schmp. der aus Äthylalkohol oder aus Methylalkohol umkristallisierten III-Acetate enthält Tabelle 1. Sie wurden durch Elementaranalyse und Acetylbestimmung identifiziert.

$C_{10}H_7O_2Cl_5$. Ber. C 35,7, H 2,10.

IV-Acetat. Gef. C 35,7, H 2,15.

VI-Acetat. Gef. C 35,3, H 2,20.

VII-Acetat. Gef. C 35,5, H 2,25.

5. Herstellung des β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthyl-bromacetats (XXIV).

1 g VI wird mit 5 g Bromacetylbromid 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie unter 4 beschrieben. XXIV schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 98°.

$C_{10}H_6O_2Cl_5Br$. Ber. C 28,9, H 1,44.

VIII. Gef. C 29,2, H 1,51.

6. Umsetzung von o-Dichlor-benzol (XXIII) und *Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid*[17].

Zu einer Mischung von 50 g XXIII und 20 g Chloral werden unter Rühren portionsweise 8 g wasserfreies $AlCl_3$ hinzugesetzt, wobei sich die Mischung nach und nach tiefbraun färbt. Nach 12stündigem Rühren wird auf Eis gegossen, mit angesäuertem Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch fraktionierte Destillation im Vak. wurde XXIII zum Teil zurückgewonnen (Sdp. 86° bei 18 mm). — Die bei 1,8 mm zwischen 153 und 155° übergehende, vorwiegend aus IV bestehende Fraktion konnte ins IV-Acetat vom Schmp. 85 bis 86° übergeführt werden. Die Ausbeute an IV liegt bei 30% d. Th.

Zusammenfassung.

Unter Verwendung der *Grignard*schen Reaktion wurden aus 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlor-jodbenzol und Chloral die entsprechenden β,β,β-Trichlor-α-[dichlor-phenyl]-äthanole synthetisiert und als Acetate charakterisiert. Das β,β,β-Trichlor-α-[3,4-dichlor-phenyl]-äthanol (IV) läßt sich schneller und in besserer Ausbeute aus dem Produkt der Umsetzung von o-Dichlorbenzol mit Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid isolieren. IV besitzt insektizide Wirksamkeit *(Testtiere: Drosophila melanogaster, Blatta orientalis, Phyllodromia germanica, Calandra granaria, Acanthoscelides obtectus, Musca domestica).*

---

[17] Eine ausführliche und verbesserte Arbeitsvorschrift wird in einer späteren Mitteilung gegeben.

Über eine neue Bildungsweise einiger Trithione.

Von

F. Wessely und A. Siegel.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

In Fortführung einer Arbeit[1] über die aktivierende Wirkung organischer Sulfide bei der Schwefeldehydrierung hydroaromatischer Substanzen wurden von uns die beim Erhitzen von organischen Sulfiden mit Schwefel entstehenden Produkte untersucht. In erster Linie war hierbei die Bildung von Disulfiden und Polysulfiden zu erwarten. So erhielt *H. Böttger*[2] durch Erhitzen von Diäthylsulfid mit Schwefel auf 150° ein wasserdampfflüchtiges gelbes Öl, das er auf Grund des Schwefelgehaltes als Gemisch verschiedener Diäthylpolysulfide betrachtete. Von *F. Krafft* und *W. Vorster*[3] wird die Bildung von Diphenyldisulfid durch Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel beschrieben. Die von uns durchgeführten Versuche ergaben sowohl beim Erhitzen von Diisoamylsulfid als auch von Diphenylsulfid mit Schwefel präparativ nachweisbare Mengen der entsprechenden Disulfide.

Neben der Bildung der Polysulfide treten beim Erhitzen organischer Sulfide mit Schwefel aber auch Dehydrierungsreaktionen ein, die unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Entstehung wasserstoffärmerer Produkte führen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die von *F. Krafft* und *R. E. Lyons*[4] beschriebene Bildung von Thianthren durch 30stündiges Kochen von Diphenylsulfid mit Schwefel.

In einer früheren Arbeit[1] wurde festgestellt, daß bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung von Schwefel in Diisoamylsulfid zwar der Siedepunkt zunächst anstieg, jedoch nach kurzer Zeit

[1] *F. Wessely* und *F. Grill*, Mh. Chem. **77**, 282 (1947).
[2] Liebigs Ann. Chem. **223**, 349 (1883).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2813 (1893).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 435 (1896).

wieder auf eine vom Siedepunkt des reinen Sulfids nur wenig verschiedene Temperatur absank. Gleichzeitig färbte sich die ursprünglich farblose Lösung gelb. Ein Teil des gelösten Schwefels ließ sich mit Alkali extrahieren. In der nach der Alkaliextraktion noch immer gelb gefärbten Lösung war noch Schwefel enthalten, der mit Quecksilber Quecksilbersulfid bildete und noch imstande war, auf Tetralin dehydrierend zu wirken. Es lag somit die Annahme nahe, daß ein Teil des Schwefels

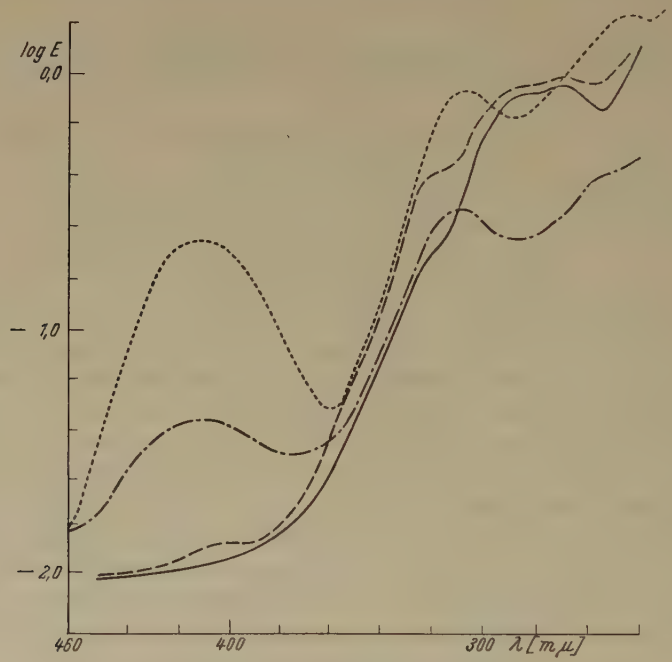


Abb. 1. Spektrum einer dreiprozentigen Lösung von Schwefel in Diisoamylsulfid (0,025 g Lösung in 20 ccm Äthanol).

——— unerhitzte Lösung, – – – – 30 Min. auf 200° erhitzt, ——— weitere 15 Min. auf 220° erhitzt, ····· 3 Stunden auf 220° erhitzt.

mit dem Diisoamylsulfid Verbindungen gebildet hatte, die für die gelbe Farbe und die eben besprochene dehydrierende Wirkung verantwortlich waren.

Versuche, diese Verbindungen durch fraktionierte Destillation der gelben Lösungen zu isolieren, blieben aber zunächst erfolglos, da diese Verbindungen mit dem Diisoamylsulfid zusammen übergingen.

Da die gelbe Färbung der ursprünglich farblosen Lösungen des Schwefels im Diisoamylsulfid auf eine spezifische Absorption zumindest einer der gebildeten Verbindungen schließen ließ, wurde nun zunächst die Veränderung des UV-Absorptionsspektrums einer Lösung von

Schwefel in Diisoamylsulfid untersucht. Hierbei zeigte sich, wie aus Abb. 1 hervorgeht, eine mit der Erhitzungstemperatur und der Erhitzungsdauer fortschreitende Abnahme des für S_8-Schwefel typischen Absorptionsmaximums bei 265 mμ und das Auftreten neuer Absorptionsmaxima bei 305 mμ und bei 410 mμ. Das Absorptionsmaximum bei 305 mμ ist, wie das von *J. E. Baer* und *M. Carmack*[5] beschriebene Spektrum von

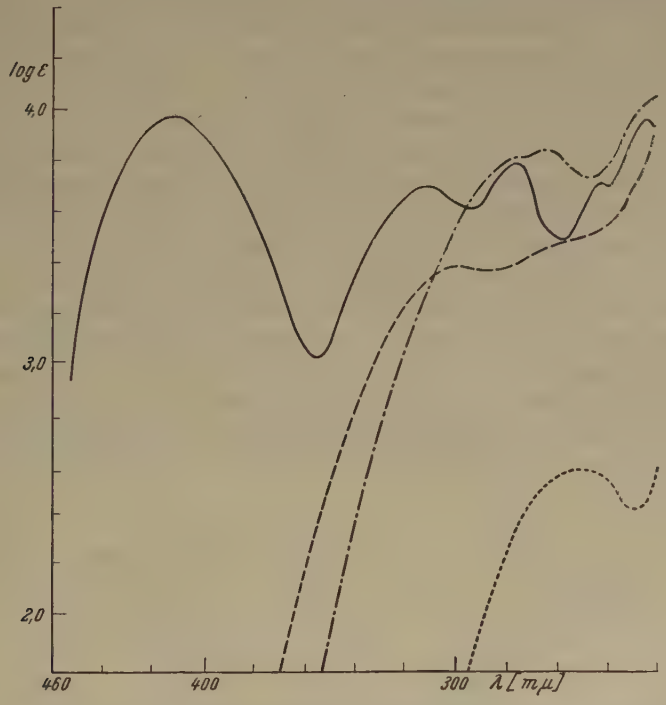


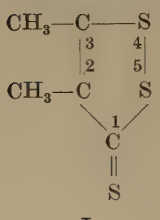
Abb. 2. Absorptionsspektren in Äthanol.
——— 2,3-Dimethyltrithion, ——— Schwefel, – – – – Di-isoamyl-tetrasulfid, ····· Di-isoamyl-disulfid.

Dihexadecyltetrasulfid und das von uns bestimmte Spektrum des Diisoamyltetrasulfids (Abb. 2) zeigen, spezifisch für aliphatische Tetrasulfide. Die Absorption bei 410 mμ jedoch tritt bei keinem der aliphatischen Polysulfide auf, mußte also auf eine Verbindung anderer Art zurückzuführen sein.

Die präparative Isolierung der Verbindung mit der Absorption bei 410 mμ gelang schließlich durch mehrstündiges Erhitzen von Diisoamylsulfid mit einem großen Schwefelüberschuß (9 Grammatome Schwefel auf 1 Mol Sulfid) auf etwa 200° und die im experimentellen Teil näher

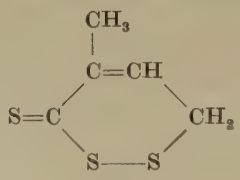
[5] J. Amer. chem. Soc. **71**, 1215 (1949).

beschriebene Aufarbeitung. Wir erhielten so gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmp. von 96 bis 97° zeigten. Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung lieferten die Summenformel $C_5H_6S_3$. Die Eigenschaften dieser Verbindung waren identisch mit denen einer Verbindung $C_5H_6S_3$, die *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] durch Einwirkung von Schwefel auf Isopren dargestellt hatten und für die sie später die Strukturformel I aufgestellt hatten[7]. Dieser Stoff wird von *Lüttringhaus* als 2,3-Dimethyltrithion bezeichnet und wir wollen uns diesem Vorschlag trotz gewisser Bedenken anschließen. Da auch ein Mischschmp. unseres Präparats mit einer von Herrn Prof. *Lüttringhaus* in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Probe seiner Substanz keinerlei Depression zeigte, war somit unsere Verbindung als 2,3-Dimethyltrithion eindeutig identifiziert.

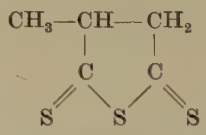


I

Da zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Versuche die Struktur dieser Verbindung in der Literatur noch nicht eindeutig erwiesen schien — es wurde von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] die Formel II und von den amerikanischen Forschern *M. L. Selker* und *A. R. Kemp*[8] die Formel III diskutiert —, wurde von uns eine C-Methylgruppenbestimmung nach *Kuhn* und *Roth* durchgeführt und hierbei ein Wert erhalten, der mit dem für zwei Methylgruppen theoretisch zu erwartenden sehr gut



II



III

übereinstimmte. Die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsmethode für methylsubstituierte Trithione ergibt sich aus der Tatsache, daß bei dem von uns dargestellten 3-Methyltrithion sehr genau der Wert für eine Methylgruppe erhalten wurde[8a]. Die Thioketogruppe wurde außerdem

[6] Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

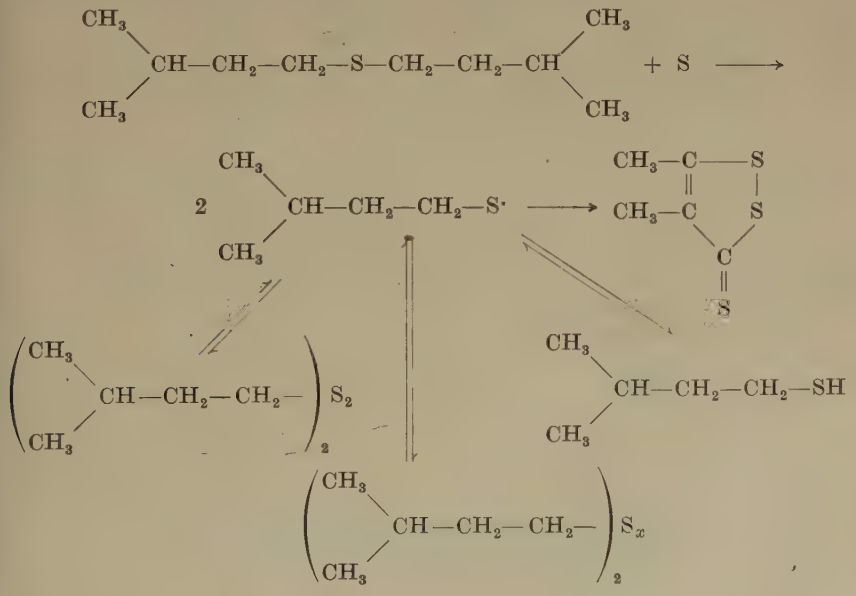
[7] Briefliche Mitteilung von Prof. *A. Lüttringhaus*.

[8] Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).

[8a] *Anmerkung bei der Korrektur.* Von Herrn Prof. *Lüttringhaus*, dem wir das Manuskript dieser Arbeit übersandt hatten, sind wir dankenswerter Weise aufmerksam gemacht worden, daß von ihm zusammen mit *W. Cleve* der Konstitutionsbeweis von I ebenfalls mit Hilfe der *Kuhn-Roth*schen Methode geführt wurde. Leider war uns der Vortragsbericht von *W. Cleve* in „Forschungen und Fortschritte", 24, 1. Sonderheft, November 1948, S. 7, in dem darüber berichtet wurde, zum Zeitpunkt der Durchführung unserer Untersuchungen nicht bekannt.

durch die Jodazidreaktion nach *F. Feigl*[9] nachgewiesen. Diese Ergebnisse stimmen nur mit der Trithionformel überein. Weiter haben wir uns mit der Konstitutionsaufklärung dieser Körperklasse nicht befaßt, da diese Aufgabe nach der brieflichen Mitteilung von *A. Lüttringhaus*[7] bereits gelöst wurde.

Außer dem 2,3-Dimethyltrithion wurden bei der Reaktion von Diisoamylsulfid mit Schwefel neben sehr viel nicht flüchtigen, harzigen Reaktionsprodukten auch noch verschieden flüchtige ölige Anteile erhalten. Als leichtest flüchtige Fraktion wurde Isoamylmerkaptan gefunden, das in Form des mit 2,4-Dinitrochlorbenzol gebildeten Thioäthers $C_5H_{11}SC_6H_3(NO_2)_2$ identifiziert werden konnte[10]; die weniger leichtflüchtigen öligen Anteile enthielten Diisoamyldisulfid; denn sie lieferten bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ein Merkaptan, das, wie oben beschrieben, durch Umsatz mit Dinitrochlorbenzol als Isoamylmerkaptan identifiziert wurde. Auf Grund der UV-Absorptionsspektren dieser Öle konnte auch auf die Anwesenheit von Tetrasulfid geschlossen werden, da nach der chromatographischen Abtrennung des Trithions das Spektrum dieser Öle eine starke Inflexion bei 305 mμ zeigte.



Auf Grund dieser Befunde muß man annehmen, daß der Schwefel zunächst unter Sprengung einer C—S-Bindung des Monosulfids freie

[9] Mikrochem. **15**, 1 (1934).

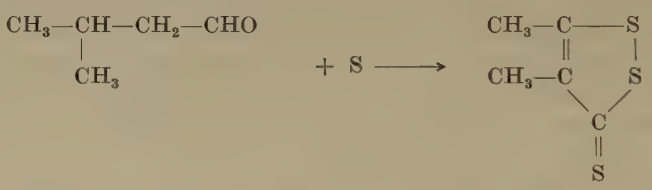
[10] *R. W. Bost, I. O. Turner* und *R. D. Norton*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 (1932).

Radikale der Form RS· bildet, die sich dann einerseits zu Disulfid und unter Aufnahme von mehr Schwefel zu Polysulfid vereinigen, sowie zu Merkaptan hydriert werden und anderseits durch Dehydrierung Trithion bilden.

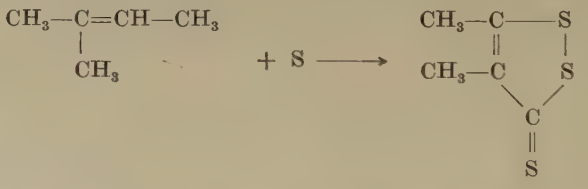
Wir sind uns aber bewußt, daß diese Deutung nur einen vorläufigen, qualitativen Wert besitzt.

Bei der Bildung des 2,3-Dimethyltrithions aus dem Diisoamylsulfid und Schwefel muß unter der Voraussetzung, daß die C—S-Bindung zur Thioketogruppe des Trithions wird, eine Isomerisierung der C-Kette stattgefunden haben.

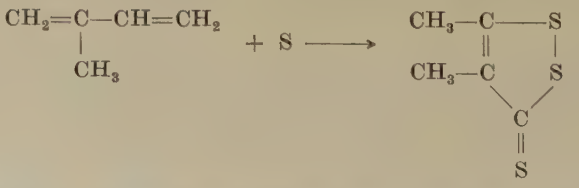
In der Literatur finden sich bisher folgende Darstellungsweisen für Trithione angegeben:



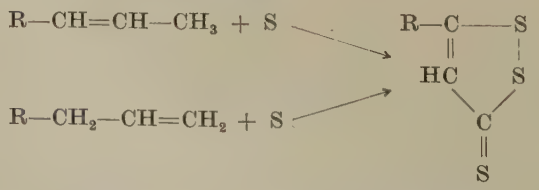
G. A. Barbaglia, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2654 (1884).



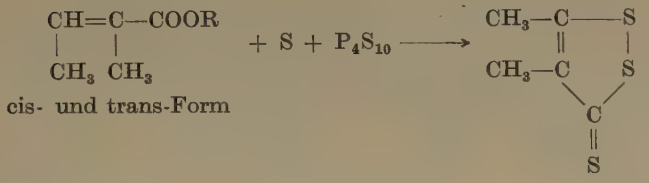
M. L. Selker und *A. R. Kemp*, Ind. Engng. Chem. **39**, 895 (1947).



B. Böttcher und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

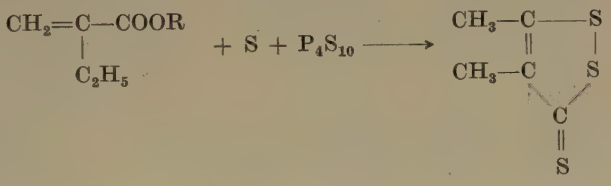


B. Böttcher und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

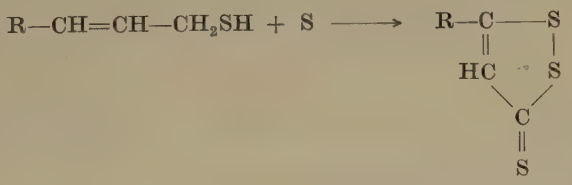


cis- und trans-Form

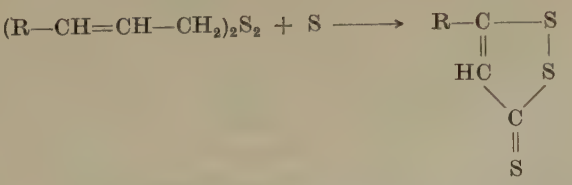
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



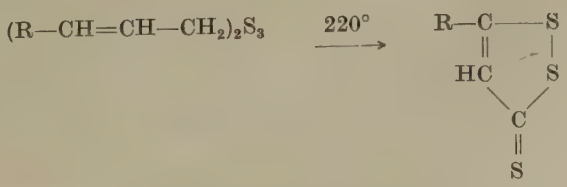
Briefliche Mitteilung von *A. Lüttringhaus*.



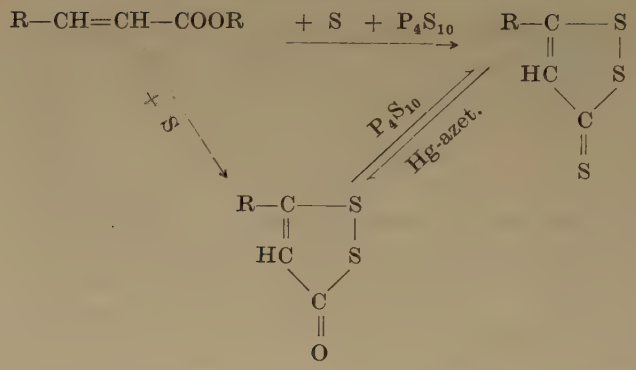
A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



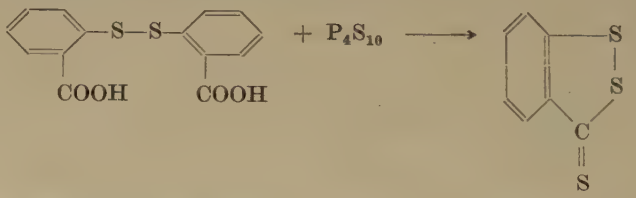
A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



A. Lüttringhaus, H. B. König und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).



B. Böttcher, Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 376 (1948). — *B. Böttcher* und *F. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **568**, 227 (1949).



F. S. Fowkes und *E. W. McClelland*, J. chem. Soc. London **1941**, 187.

Bei allen diesen Darstellungen wird von Stoffen mit einer Doppelbindung ausgegangen und die Anwesenheit dieser Doppelbindung wird auch von *A. Lüttringhaus* und Mitarbeitern[11] als wesentliche Voraussetzung für die Bildung eines Trithions betrachtet.

Es war deshalb von Interesse festzustellen, wie weit die von uns beobachtete Bildung eines Trithions aus einem gesättigten Sulfid als allgemeine Darstellungsmethode der Trithione verwendbar ist. Es wurden deshalb verschiedene aliphatische Sulfide und Polysulfide mit Schwefel erhitzt und die dabei gebildeten Reaktionsprodukte nach Trithionen untersucht. Die Ausbeute an Trithion konnte hierbei sehr bequem durch Messung der Extinktion bei 410 mμ bestimmt werden, da die übrigen Reaktionsprodukte an dieser Stelle keine merkliche Absorption zeigen. Die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der präparativen Aufarbeitung bei Einhaltung der optimalen Bedingungen (s. experimenteller Teil) Ausbeuten erhalten wurden, die nur wenig unter dem aus der Extinktion errechneten Wert lagen. Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[11] *A. Lüttringhaus, H. B. König* und *B. Böttcher*, Liebigs Ann. Chem. **560**, 201 (1948).

Tabelle 1.

Ausgangsstoff	Reaktionsdauer Stdn.	Reaktionstemperatur °C	Gebildetes Trithion	Ausbeute spektrometr. bestimmt	Ausbeute präparativ bestimmt
Di-n-propyl-polysulfid....	5	200	I	sehr gering	
Di-n-butyl-sulfid	8	200	III	sehr gering	
Di-n-butyl-disulfid.....	5	200	III	2,8%	—
Di-iso-butyl-disulfid	5	200	II	13,2%	12,1%
Di-n-amyl-disulfid	8	200	IV	3,0%	—
Di-n-amyl-disulfid[12].....	8	200	IV	3,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid	3	200	IV	2,4%	—
Di-iso-amyl-sulfid[12]	5	200	IV	8,2%	—
Di-iso-amyl-disulfid.....	8	180	IV	sehr gering	
Di-iso-amyl-disulfid.....	3	200	IV	11,4%	10,4%
Di-iso-amyl-disulfid.....	8	200	IV	15,8%	—
Di-n-oktyl-polysulfid	5	200	nur im Spektrum Trithion nachweisbar	Spuren	

Anm.: Unter Polysulfid ist das unfraktionierte Reaktionsprodukt von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid zu verstehen.

I = Trithion,
II = 2-Methyltrithion,
III = 3-Methyltrithion,
IV = 2,3-Dimethyltrithion.

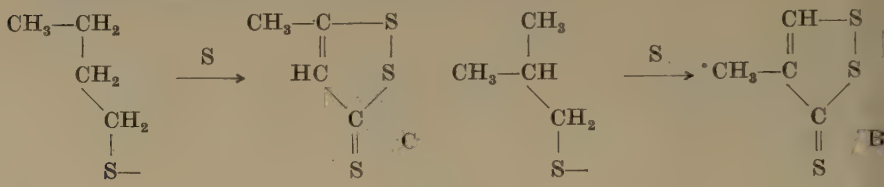
Aus diesen Versuchsergebnissen lassen sich folgende Tatsachen ersehen:

1. Die Einwirkung von Schwefel in der Hitze führt bei allen untersuchten Sulfiden zur Bildung eines Trithions. Disulfide liefern hierbei höhere Ausbeuten als die entsprechenden Monosulfide unter denselben Bedingungen. Dies war zu erwarten, da bei den Monosulfiden zuerst die S—C-Bindung gesprengt werden muß, während bei den Disulfiden nur eine Sprengung der leichter spaltbaren S—S-Bindung unter Bildung von S-Radikalen nötig ist. Gleiche Umsetzungsfähigkeit zu Trithionen, wie Disulfide zeigten auch die aus der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Natriumpolysulfid erhaltenen Polysulfidgemische.

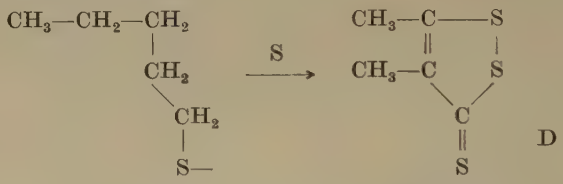
2. Während aus den Disulfiden mit verzweigten Alkylresten die relativ besten Ausbeuten erhalten wurden, sind diese bei Verwendung der entsprechenden Verbindungen mit normalen Alkylen nur sehr gering. Der Grund für diese Tatsache könnte darin liegen, daß durch die Anwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatoms beim verzweigten Alkyl die zur Trithionbildung nötige Dehydrierung begünstigt wird, während sich die normalen Alkylreste nur schwerer dehydrieren lassen.

[12] Bei diesen Versuchen wurde der Schwefel portionenweise eingetragen.

3. Di-n-butyl-disulfid und Di-iso-butyl-disulfid liefern zwei verschiedene Trithione, die nach ihrer Herkunft als 3-Methyltrithion C und 2-Methyltrithion B anzusprechen sind:



Auffallenderweise haben wir aus sorgfältig gereinigtem Di-n-amyldisulfid an Stelle des zu erwartenden 3-Äthyltrithions nur das 2,3-Dimethyltrithion D isolieren können. Es tritt also auch in diesem Fall eine Änderung der Kettenstruktur ein.



4. Zur Bildung der Trithione aus Sulfiden und Disulfiden mit Schwefel ist eine Temperatur von etwa 200° erforderlich. Fünfstündiges Erhitzen von Diisoamylpolysulfid mit Schwefel auf 175° lieferte nur sehr wenig Trithion, es konnte aber unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden, das bei dreistündigem Erhitzen auf 200° mit Schwefel in relativ guter Ausbeute das 2,3-Dimethyltrithion lieferte. Diese Temperaturabhängigkeit der Trithionbildung scheint ebenfalls auf die Notwendigkeit einer vorhergehenden Dehydrierung zurückzuführen zu sein, da diese Reaktion bekanntlich erst bei höheren Temperaturen in merklichem Maße abläuft.

5. Bei allen von uns durchgeführten Reaktionen zur Trithionbildung wurden große Mengen eines schwerlöslichen, harzigen, schwefelreichen Rückstandes erhalten, während in der Regel nur sehr wenig unverändertes Polysulfid zurückgewonnen werden konnte, wenn von Di- oder Polysulfiden ausgegangen worden war. Das Hauptproblem zur weiteren Steigerung der Ausbeute dürfte daher darin liegen, diese Verharzung möglichst weitgehend zu verhindern. Aus diesem Grund haben wir die erforderliche Schwefelmenge nicht auf einmal zum Sulfid zugesetzt, sondern portionenweise im Laufe der Reaktion eingetragen. Dadurch trat, wie aus den Werten der Tabelle 1 hervorgeht, eine Ausbeutenerhöhung ein.

Es wurde von uns auch versucht, das zur Trithionbildung erforderliche

Disulfid im Reaktionsgemisch selbst entstehen zu lassen, indem der entsprechende Alkohol mit Phosphorpentasulfid und Schwefel erhitzt wurde. Es wurde aber hierbei sowohl aus Isoamylalkohol als auch aus n-Amylalkohol nur eine sehr geringe Menge 2,3-Dimethyltrithion erhalten. Bei kurzzeitigem Erhitzen des Reaktionsgemisches ist das Hauptprodukt ein dunkelgefärbtes Öl, das sich bei der Vakuumdestillation unter Schwefelwasserstoffentwicklung vollkommen zersetzte, während bei längerem Erhitzen sehr starke Verharzung des Reaktionsgemisches eintrat.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Sulfide und Disulfide.

Die als Ausgangssubstanzen benutzten Sulfide und Disulfide wurden — soweit nicht im Handel befindliche Präparate verwendet wurden — durch die Umsetzung der entsprechenden Halogenide mit Natriumsulfid dargestellt.

Zur Darstellung der Sulfide wurden die Halogenide mit der doppelten molaren Menge Natriumsulfid in alkohol. Lösung 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde die Lösung mit viel Wasser verdünnt, das sich als ölige Schicht abscheidende Sulfid in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Sulfid im Wasserstrahlvak. destilliert. Bei der Destillation wurde eine geringe Menge Naturkupfer C hinzugesetzt, wodurch in jedem Falle farblose Sulfide erhalten wurden.

Zur Darstellung der Disulfide wurde an Stelle von Natriumsulfid Natriumpolysulfid verwendet, das folgendermaßen hergestellt wurde: Kristallisiertes Natriumsulfid wurde mit 3 Grammatom Schwefel pro Mol am Wasserbad unter Rühren bis zur praktisch vollständigen Auflösung des Schwefels erhitzt. Aus der so entstandenen dunkelroten Lösung wurde das Wasser durch Evakuieren und weiteres Erhitzen am Wasserbad entfernt. Das so gebildete Natriumpolysulfid wurde mit dem Alkylhalogenid nach der bei der Sulfiddarstellung beschriebenen Weise umgesetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Das undestillierte Rohprodukt wurde fallweise direkt zur Trithiondarstellung benutzt. Zur Gewinnung reiner Disulfide wurde das Rohprodukt mit Zn und HCl reduziert und das gebildete Merkaptan mit Wasserdampf überdestilliert. Sodann wurde es in Lauge aufgelöst und in der alkalischen Lösung mit Perhydrol zum Disulfid oxydiert, das sich als Öl abschied. Es wurde in Petroläther aufgenommen und die petrolätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde das Disulfid im Vak. destilliert.

Zur Darstellung reinen Di-n-amyl-disulfids wurde n-Amylmerkaptan nach einer Vorschrift von *E. Wertheim*[13] mit $Hg(CN)_2$ in sein Quecksilbersalz übergeführt und dieses bis zur Schmelzpunktskonstanz (74°) aus Alkohol umkristallisiert. Sodann wurde das Quecksilbermerkaptid durch Behandeln mit alkalischer Natriumsulfidlösung zersetzt und das n-Amylmerkaptan aus dieser Lösung durch Ansäuern ausgefällt. Die Oxydation zum Di-n-amyl-disulfid erfolgte nach der oben erwähnten Methode. Die Reinigung des n-Amylmerkaptans wurde auch durch fraktionierte Destillation in einer *Jantzen*-Kolonne durchgeführt (Sdp.: 126°).

---

[13] J. Amer. chem. Soc. **51**, 3661 (1929).

Darstellung der Trithione.

Zur Darstellung der Trithione wurden die Sulfide, Disulfide oder Polysulfide mit der zur Trithionbildung theoretisch nötigen Schwefelmenge mehrere Stdn. (s. Tabelle 1) auf 200° erhitzt. Das gebildete dunkel gefärbte harzige Reaktionsprodukt wurde mit Benzol oder Chloroform 3mal ausgekocht. Beim Erkalten der Lösungen fiel die Hauptmenge des nicht umgesetzten Schwefels aus. Von ihm wurde abfiltriert und die Lösungsmittel völlig verdampft. Der verbleibende Rückstand wurde bei 0,1 mm destilliert. Aus den zwischen 120 und 180° Badtemp. übergehenden, meist öligen Fraktionen kristallisierte fallweise das Trithion direkt aus oder konnte durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht werden. Beim 2-Methyltrithion mußte die Kristallisation der Lösung in Petroläther durch Abkühlen auf — 80° erzwungen werden. Die betreffenden Trithione wurden immer bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Petroläther umkristallisiert.

Bei geringen Ausbeuten an Trithion konnte meist keine direkte Kristallisation aus den bei der Destillation erhaltenen Ölen erzielt werden. In diesen Fällen wurde die Abtrennung des Trithions durch Chromatographie an Aluminiumoxyd durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß das im Handel befindliche „Aluminiumoxyd nach *Brockmann*" auf Grund seiner alkalischen Reaktion wegen der unten erwähnten Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione hartnäckig Trithion zurückhält. Dies zeigte sich durch eine bleibende Verfärbung der Adsorptionssäule. Es wurde deshalb Aluminiumoxyd verwendet, das vorher durch Behandeln mit Salzsäure von Alkali befreit worden war. Aus diesem Aluminiumoxyd ließ sich das Trithion sehr gut mit Benzol eluieren.

Es wurde von uns auch versucht, zur Abtrennung des Schwefels eine benzolische Lösung der Trithione mit einer Lösung von Alkalisulfid in Lauge auszuschütteln. Die Trithione sollten so nicht in Lösung gehen. Sie enthalten, wie die *Zerewitinoff*-Bestimmungen am 2- und 3-Monomethyltrithion ergaben, keine aktiven H-Atome. Das gleiche ist selbstverständlich auch beim 2,3-Dimethyltrithion der Fall. Die Reinigung dieser Verbindung gelang auch mit der angegebenen Methode zufriedenstellend. Zu unserer Überraschung löste sich aber das 2-Methyltrithion in der alkalischen Sulfidlösung auf und konnte aus ihr durch Ansäuern wieder regeneriert werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine reversible Aufsprengung des Dithiolaktonringes.

Eine weitere Isolierungsmöglichkeit für die Trithione ergibt sich aus der von *A. Lüttringhaus*[14] beschriebenen Löslichkeit der Trithione in konz. HCl. Aus einem Reaktionsgemisch, das 2,3-Dimethyltrithion enthielt, wurde dieses durch Ausschütteln mit konz. HCl aufgenommen und aus der Säure dann durch Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Natriumhydrogenkarbonat wieder ausgefällt. Das Trithion konnte so frei von Schwefel und von anderen Reaktionsprodukten erhalten werden.

Die von *B. Böttcher* und *A. Lüttringhaus*[6] gefundene Isolierungsmöglichkeit für Trithione durch Bildung von $HgCl_2$-Additionsprodukten und der Zersetzung dieser Additionsprodukte mit alkalischer Natriumsulfidlösung wurde von uns fallweise ebenfalls angewandt; es wurden bei den Monomethyl-

[14] Angew. Chem. **62**, 450 (1950).

trithionen hiermit jedoch relativ schlechte Ausbeuten erzielt. Diese Tatsache könnte auf die erwähnte Alkaliempfindlichkeit mancher Trithione zurückzuführen sein.

Eigenschaften der Trithione.

Alle von uns dargestellten Trithione bildeten gelbe oder orangefarbene, gut ausgebildete Kristalle; zu ihrer Kristallisation war nur beim 3-Methyltrithion die Anwendung von Tiefkühlung erforderlich. Im Kugelrohr waren sie bei 0,05 mm bei einer Badtemperatur von 100 bis 120° leicht überzutreiben.

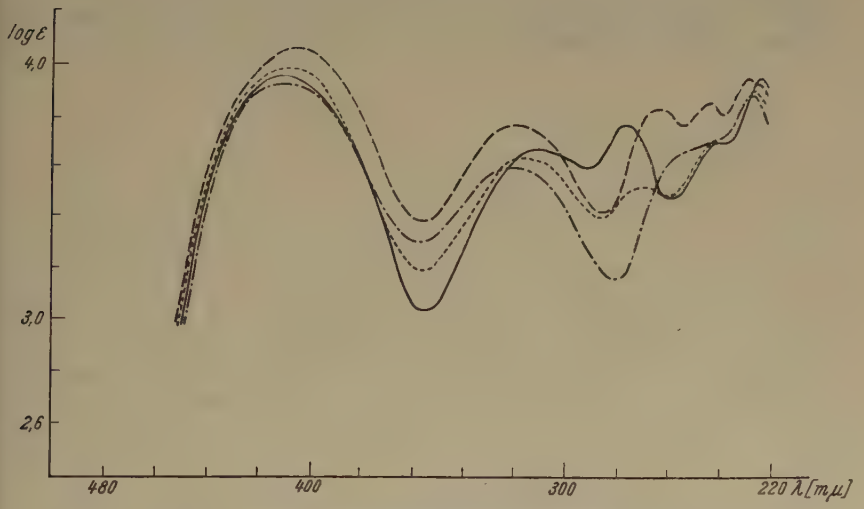
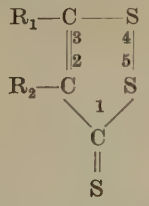


Abb. 3. Absorptionsspektren der Trithione.
·——· Trithion (A), ····· 2-Methyltrithion (B), – – – – 3-Methyltrithion (C), ——— 2,3-Dimethyltrithion (D).

In ihren UV-Absorptionsspektren (Abb. 3) zeigten sie starke Übereinstimmung besonders im Absorptionsmaximum bei 410 mμ mit einem log ε von etwa 4. Gut löslich waren sie in Benzol und in Chloroform, während sie in Alkohol, Äther und Petroläther nur in der Hitze eine größere Löslichkeit zeigten. Zum Umkristallisieren der Trithione eignete sich am besten Petroläther.



A: $R_1 = R_2 = H$.
B: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$.
C: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$.
D: $R_1 = R_2 = CH_3$.

Trithion $C_3H_2S_3$ (A): Schmp.: 78 bis 80°; Schmp. nach Literatur[6]: 82°.
2-Methyltrithion $C_4H_4S_3$ (B): Schmp.: 40°.

Ber. C 32,4, H 2,72. Gef. C 32,52, H 2,91.

3-Methyltrithion $C_4H_4S_3$ (C): Schmp.: 33°.

Ber. C 32,4, H 2,72, CH_3 10,12. Gef. C 32,29, H 2,87, CH_3 10,14.

2,3-Dimethyltrithion $C_5H_6S_3$ (D): Schmp.: 96 bis 97°.

Ber. C 37,00, H 3,73, S 59,27. Gef. C 36,98, H 3,73, S 59,36.

Ber. CH_3 18,6, Molgew. 162,28. Gef. CH_3 18,8, Molgew. 154.

Die Schmp. wurden in einem *Kofler*-Mikroschmelzpunktsapparat bestimmt.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Die Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.

Zur Darstellung reiner sekundärer und tertiärer Amine.

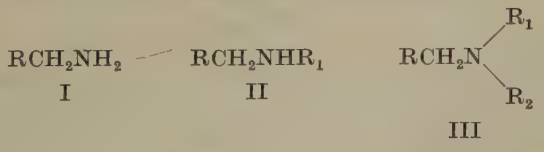
Von

F. Wessely und W. Swoboda.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Die Reduktion von substituierten Säureamiden zu Aminen gleicher Kohlenstoffzahl mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) stellt, was allerdings leider noch viel zu wenig bekannt ist, ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung sekundärer und tertiärer Basen dar, wobei die leicht zugänglichen N-Acylverbindungen der entsprechenden Basen als Ausgangssubstanzen dienen. Voraussetzung ist allerdings, daß sich im Molekül keine sonst noch durch LAH angreifbare funktionellen Gruppen befinden, da eine selektive Reduktion der Amidgruppe gegenüber anderen infolge schwerer Reduzierbarkeit der Amidgruppe nicht möglich ist. Diese Methode ist besonders wertvoll, da es bisher keine allgemein anwendbare Methode zur Reindarstellung sekundärer und tertiärer Amine mit verschiedenen Substituenten gibt. In einer Arbeit beschreiben *A. Uffer* und *E. Schlittler*[1] die Reduktion einer Anzahl von unsubstituierten, mono- bzw. disubstituierten Säureamiden mit LAH, wobei sie die Amine der Typen I, II und III in guter Ausbeute erhielten.

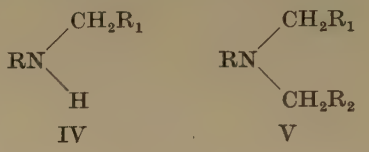


I II III

Man kann aber die Darstellung der Amine auch stufenweise durchführen, indem man ein primäres oder sekundäres Amin acyliert und die entstandenen Amide reduziert. Je nach der Art der Säuren können verschiedene Alkylreste eingeführt werden. Die Amine besitzen aber alle ein gemeinsames Strukturmerkmal, nämlich —CH_2R, wobei R entweder

[1] Helv. chim. Acta **31**, 1391 (1948).

H oder einen anderen Rest darstellt. Die Amine haben dementsprechend die allgemeine Struktur III, IV und V.



IV V

Bis jetzt sind nur zwei Fälle bekannt, bei welchen eine Abweichung vom normalen Reaktionsverlauf festgestellt werden konnte. So berichten *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*[2], daß N-Diäthylbenzamid in Benzylalkohol und Diäthylamin gespalten wird. *P. Karrer* und Mitarbeiter[3] erhielten bei der Reduktion von Dibenzoylhistidinester unter Abspaltung der am Kernstickstoff befindlichen Benzoylgruppe das Monobenzoylhistidinol.

Wir haben uns in dieser Arbeit mit der Einführung der Methylgruppe befaßt und dazu zunächst die N-Formylverbindungen der Reduktion mit LAH unterworfen. Es ist uns so leicht gelungen, am Stickstoff die Methylgruppe ohne Nebenreaktionen einzuführen. Der Reduktion wurden die Formylverbindungen von Anilin, β-Naphthylamin und DL-β-Phenylalanin unterworfen und die entsprechenden N-Methylderivate in guter Ausbeute erhalten. Bei der letztgenannten Verbindung trat auch noch eine Reduktion der Carboxylgruppe ein.

Das erhaltene N-Methyl-β-phenyl-alaninol war bisher unbekannt. Es schmilzt aus Petroläther umkristallisiert bei 70 bis 71°. Seine Konstitution wurde durch Reduktion des β-Phenyl-α-methylamino-propionsäureäthylesters mit LAH bewiesen.

Diese Versuche sind schon seit längerer Zeit beendet. Mittlerweile sind Arbeiten von *J. Ehrlich*[4] und von *K. E. Hamlin* und *A. W. Weston*[5] erschienen, in welchen über zwei weitere Fälle berichtet wurde, wo die N-Methylierung eines primären und eines sekundären Amins auf diese Weise gelang.

Die Verwendung der Formylverbindungen hat einige Nachteile: Die Amine müssen oft mehrere Stunden mit konzentrierter Ameisensäure erhitzt werden; es können bei empfindlichen Stoffen dabei leicht Veränderungen im Molekül eintreten. Außerdem ist die Löslichkeit der Formylverbindungen manchmal gering. Wir untersuchten deshalb auch die Umsetzung der N-Carbalkoxyverbindungen mit LAH, die aus den Aminen durch Umsetzung mit Chlorkohlensäureester sehr einfach er-

[2] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3738 (1948).
[3] Helv. chim. Acta **32**, 1936 (1949).
[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 2286 (1948).
[5] J. Amer. chem. Soc. **71**, 2210 (1949).

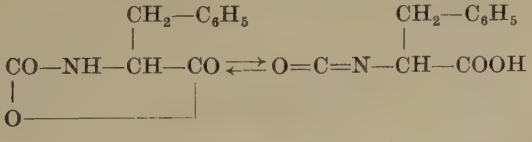
hältlich sind und außerdem bessere Löslichkeit als die Formylverbindungen aufweisen. Wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den N-Formylverbindungen war nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, daß daraus die gewünschten N-Methylderivate entstehen werden. Tatsächlich konnten aus N-Carbäthoxyanilin, N-Carbäthoxybenzylamin und N-Carbomethoxysarkosin die entsprechenden N-Methylverbindungen in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Sie liegen um 80%.

In diesem Zusammenhang teilen wir auch die Ergebnisse der Reduktion des D,L-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids IX mit LAH mit. Wir erhielten als wohlcharakterisierte Stoffe:

1. N-Formyl-phenylalanin, 2. N-Methyl-phenylalaninol, 3. Phenylalaninol.
VI VII VIII

Die Ausbeute an VI ist sehr gering, und man wird mit der Annahme wohl nicht fehlgehen, daß ein Teil des primär bei der Reduktion des N-Carbonsäureanhydrids entstandenen N-Formylphenylalanins von den Li-Al-Komplexen eingeschlossen wird und sich so der weiteren Reduktion entzieht. Von den als hauptsächliches Reduktionsprodukt entstehenden Verbindungen VII und VIII überwiegt VIII. Bei seiner Bildung muß die Einwirkung des LAH mit einer primären Abspaltung der Carboxylgruppe vom Stickstoff verbunden sein.

Vielleicht weist die Bildung des N-Formyl-phenylalanins und des N-Methyl-phenylalaninols darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Teil des N-Carbonsäureanhydrids in der isomeren Isocyanatform X reagiert.



IX X

Daß Isocyanate mit LAH reduzierbar sind, haben wir am Beispiel des Phenylisocyanats nachgewiesen, aus dem in 89%iger Ausbeute N-Methylanilin entstand.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die Amide der Palmitin- und Stearinsäure reduziert und in sehr guter Ausbeute Cetylamin und Octadecylamin erhalten, die als Hydrochloride isoliert und charakterisiert wurden. Diese Methode eignet sich wegen des geringen LAH-Verbrauches ausgezeichnet für die Darstellung dieser Amine, da nach den üblichen Darstellungsmethoden, denen meist mehr technische Bedeutung zukommt, auch noch di- und trisubstituierte Amine entstehen.

Experimenteller Teil.

Reduktion der N-Formylverbindungen.

Die Darstellung der N-Formylverbindungen erfolgte aus den Aminen und Ameisensäure[6–8].

2 g der N-Formylverbindung werden, bei leichter Löslichkeit der Substanz in Äther, zu einer Lösung von 1,5 Mol LAH in 50 ml absol. Äther zugetropft. Wenn geringere Löslichkeit vorliegt, wird nach dem Soxhletprinzip gearbeitet, wobei man zweckmäßig die Substanz über Watte in die Hülse füllt und so den Fortgang der Extraktion gut beobachten kann. Nachdem alles zugegeben ist, wird noch 12 Stdn. erhitzt und nach dem Erkalten mit der erforderlichen Menge Wasser (auf 1 g LAH kommen 2 ml Wasser) zersetzt und die Hydroxyde mehrmals mit Äther ausgekocht. Die Rückstände der vereinigten Ätherauszüge wurden der Kugelrohrdestillation unterworfen und die erhaltenen N-Methylverbindungen, wie in Tabelle 1 angegeben, identifiziert.

Tabelle 1.

Verbindung	Red. Produkt	Ausbeute %	Identifiziert durch
C_6H_5NHCHO	$C_6H_5NHCH_3$	85	Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12] n_D^{16} der Base 1,5728, Lit.: $n_D^{16,6}$ 1,5729
$C_{10}H_7NHCHO$	$C_{10}H_7NHCH_3$	82	Pikrat: Schmp. 144 bis 147° Lit.: 145°[9] Chlorhydrat: Schmp. 182 bis 183°, Lit.: 182 bis 183°[9]
$C_6H_5CH_2CHCOOH$ | NHCHO	$C_6H_5CH_2CHCH_2OH$ | $NHCH_3$	73	Analyse: $C_{10}H_{15}ON$

Ber.		Gef.	
C	H	C	H
72,68	9,16	72,87	9,21

Synthese des DL-*N-Methyl-β-phenyl-alaninols.*

α-Chlor-β-phenyl-propionsäure[10]: 5,2 g DL-Phenylalanin werden in 150 ml konz. Salzsäure und 140 ml Wasser gelöst und die Lösung von 4,6 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser während 2 Stdn. eingerührt. Nach weiterem 3stündigen Rühren wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt,

[6] *E. Fischer* und *W. Schoeller*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 2 (1907).
[7] *F. K. Kleine*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **22**, 327 (1896).
[8] *C. Liebermann* und *P. Jacobson*, Liebigs Ann. Chem. **211**, 42 (1881).
[9] Beilstein **12**, 1273.
[10] *S. Kanao*, Chem. Zbl. **1938 II**, 1580.

diese mit etwas Zinkstaub entfärbt und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgeäthert. Der sirupöse Rückstand wird der Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 12 mm und 160 bis 180° Badtemp. geht unter teilweiser Zersetzung ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl über. 3,15 g.

DL-N-Methyl-phenyl-alanin. 3,15 g α-Chlor-β-phenyl-propionsäure werden in der Kälte mit 4,75 ml 33%iger Methylaminlösung versetzt. Nach 2wöchigem Stehen schieden sich 0,4 g Kristalle ab, die aus Wasser umkristallisiert einen Schmp. von 249 bis 252° zeigen (Lit.: 252 bis 254°[11]). Die Abscheidung weiterer Säure zog sich noch Wochen hinaus. 1,3 g.

DL-N-Methyl-β-phenyl-alaninäthylester. 0,3 g N-Methyl-phenyl-alanin werden mit absol. Äthylalkohol und trock. HCl verestert, der Alkohol im Vak. abgedampft, der Rückstand tropfenweise mit Natronlauge versetzt und die jeweils entstehende trübe Lösung ausgeäthert. Nach Destillation im Kugelrohr (135 bis 150°/12 mm) 0,3 g farbloses Öl.

DL-N-Methyl-β-phenyl-alaninol. Eine Lösung von 0,3 g des Esters in 15 ml absol. Äther wird zu einer Lösung von 0,25 g LAH in 50 ml Äther zutropfen gelassen; nach halbstündigem Erhitzen zersetzt man mit 0,6 ml Wasser und extrahiert die Hydroxyde mit Äther. Der Rückstand, 0,2 g weiße Kristalle. Aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 69,5 bis 70,5°. Zeigt mit dem bei der Reduktion von N-Formyl-phenyl-alanin erhaltenen Produkt keine Depression.

Reduktion der N-Carbalkoxyverbindungen.

Die Reduktion und Aufarbeitung erfolgte wie bei den N-Formylverbindungen angegeben. Über Ausbeuten und Charakterisierung der Reduktionsprodukte siehe Tabelle 2.

Reduktion von Phenylisocyanat.

Reduktion und Aufarbeitung wie vorhin angegeben. Ausbeute an N-Methylanilin 89%.

Gef.: $n_D^{15,7}$ 1,5729, Lit.: $n_D^{16,6}$ 1,57292[12].
Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12].

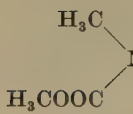
Reduktion von D,L-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid.

Die Darstellung des N-Carbonsäureanhydrids erfolgte nach *Curtius*[13].

3,34 g Anhydrid (0,0175 Mole) werden in eine Soxhlethülse gefüllt und zu einer Lösung von 1,65 g LAH (0,0432 Mole) in 200 ml absol. Äther extrahiert. In 2 bis 3 Stdn. ist das N-Carbonsäureanhydrid völlig in Lösung gegangen. Von diesem Zeitpunkt an wurde noch weitere 20 Stdn. auf dem Wasserbad bei leichtem Sieden gehalten. Die milchig trübe Reaktionslösung wurde langsam mit 3,5 ml Wasser versetzt, wobei noch überschüssiges LAH zerstört und die Metallkomplexe hydrolysiert werden. Das so erhaltene

[11] Z. Biochem. **27**, 493 (1910).
[12] Beilstein **12**, 136, 245.
[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1543 (1922).

Tabelle 2.

Verbindung	Red. Produkt	Ausbeute %	Identifiziert durch
$C_6H_5NHCOOC_2H_5$	$C_6H_5NHCH_3$	88,5	Acetylderivat: Schmp. 102°, Lit.: 102°[12] $n_D^{20,4}$ der Base 1,5692, Lit.: $n_D^{21,2}$ 1,5702
$C_6H_5CH_2NHCOOC_2H_5$	$C_6H_5CH_2NHCH_3$	79	Chlorhydrat: Schmp. 174 bis 177°, Lit.: 174 bis 175°[14]
	$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$	87	Pikrolonat: Schmp. 196 bis 198° (Zers.), Lit.: um 197° (Zers.)[15] Analyse: $C_{14}H_{19}O_6N_5$ Ber. N 19,82 — Gef. N 20,00

breiige Reaktionsprodukt wurde in eine Soxhlethülse gefüllt und mit dem durchfiltrierten Äther 2 bis 3 Tage extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 2,6 g braunes, von Kristallen durchsetztes Öl. Durch Destillation im Kugelrohr (80 bis 105°/0,03 mm) wurden 2,1 g farbloses Öl gewonnen, das bald erstarrte.

0,5 g des Destillates wurden in 20 m lAlkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g Pikrolonsäure in 75 ml Alkohol vereinigt. Nach kurzer Zeit fiel ein feinkristallines Pikrolonat aus, das aus viel Alkohol umgelöst wurde. 0,8 g gelbe Nadeln. Schmp. 207° u. Zers. (unkorr.). Da die Analyse für das Vorliegen des Phenylalaninol-pikrolonates sprach, wurde DL-Phenylalaninäthylester mit LAH reduziert[16]. Das Pikrolonat des so gewonnenen Phenylalaninols zeigte mit dem obigen keine Depression.

$C_{19}H_{21}O_6N_5$. Ber. C 54,98, H 5,10. Gef. C 54,74, H 5,17.

Aus der Mutterlauge konnten 0,3 g orangefarbige, derbe Kristalle isoliert werden, die über 160° sinterten und von 175 bis 180° schmolzen. Nach 2maligem Umlösen aus Alkohol wurden 0,2 g orangefarbige Kristalle erhalten, die im *Kofler* bei langsamem Erhitzen über 160° schmelzen, dann teilweise in Blättchen wieder erstarren und bei 179 bis 180° schmelzen. Das aus dem vorhin beschriebenen synthetischen N-Methyl-phenylalaninol

[14] Beilstein **12**, 1019.

[15] Beilstein **24**, 52.

[16] *P. Karrer, P. Portmann* und *M. Suter*, Helv. chim. Acta **31**, 1617 (1948).

gewonnene Pikrolonat zeigte dasselbe Schmelzverhalten und gab mit dem obigen keine Depression.

Zur Isolierung des N-Formyl-phenylalanins wurden die Hydroxyde nach der Ätherextraktion in verd. Schwefelsäure gelöst und die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb nur wenig grauer Rückstand, dem ein Geruch nach Ameisensäure anhaftete. Aus Äther umgelöst, wurden 64 mg einer alkalilöslichen Verbindung gewonnen, die bei 165° schmolz. Mit synthetischem N-Formyl-phenylalanin keine Depression.

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62,15, H 5,74. Gef. C 61,95, H 5,94.

Reduktion von Palmitinsäureamid und Stearinsäureamid.

0,0075 Mole des Amids (2 g) werden zu einer Lösung von 0,6 g LAH (0,0158 Mole) in 50 ml Äther extrahiert und nach Beendigung der Extraktion noch weitere 20 Stdn. bei leichtem Sieden gehalten. Nach der Zersetzung mit Wasser werden die Hydroxyde mit Äther erschöpfend extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand erstarrte in beiden Fällen beim Abkühlen sofort zu einer wachsartigen, schwach basisch riechenden Masse. Zur Reinigung über das Chlorhydrat wurde in Alkohol aufgenommen, mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und im Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde aus Alkohol und Äther umkristallisiert.

Chlorhydrat von	Ausbeute %	Schmp.	Cl	
			Ber.	Gef.
Cetylamin	83	Ab 120° Sintern, 150 bis 165° Schmelzen[17]	12,74	12,83
Octadecylamin	88	Ab 120° Sintern, 156 bis 160° Schmelzen	11,53	11,79

Die Analysen wurden von Dr. *G. Kainz* im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.

[17] *H. P. Teunissen*, Chem. Zbl. **1927 II**, 236, findet gleiches Schmelzverhalten.

Die Lichtstreuung der Lösungen unfraktionierter Polystyrole und von Fraktionen.

Von

J. W. Breitenbach und **E. Duch.**

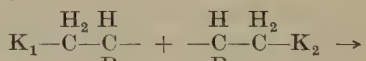
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

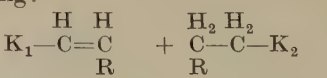
(Eingelangt am 14. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Lichtstreuungsmessungen werden in immer stärkerem Ausmaß zur Bestimmung der Größe und Gestalt von Makromolekeln in Lösung angewandt. Die Methode ist theoretisch und experimentell so gut fundiert, daß es uns lohnend erschien, ihre Anwendung zur Lösung eines wichtigen polymerisationskinetischen Problems zu versuchen. Dieses offene Problem des Radikalkettenmechanismus der Polymerisation ungesättigter Verbindungen ist die Frage, ob die Abbruchsreaktion bei dieser Kettenreaktion durch die *Disproportionierung* oder durch die *Addition* zweier wachsender Ketten erfolgt, oder ob unter Umständen beide Mechanismen *nebeneinander* bestehen.

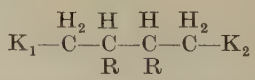
Abbruchsreaktion:



1. Disproportionierung:



2. Addition:



K_1 und K_2 bezeichnen Polystyrolketten beliebiger Länge.

Falls das Auftreten von Übertragungsreaktionen ausgeschlossen werden kann, so ist im ersten Fall der mittlere Polymerisationsgrad der

---

[1] Z. physik. Chem., Abt. B **30**, 379 (1935); **43**, 25 (1939).

Polymerisate identisch mit der mittleren kinetischen Kettenlänge, im zweiten Fall doppelt so groß. Außerdem besteht, was für unseren Zweck besonders wichtig ist, auch für jeden der beiden Fälle eine verschiedene *Verteilungsfunktion* für die Polymerisationsgrade im Polymerisat, wie zuerst *G. V. Schulz*[1] gezeigt hat. Diese verschiedene Verteilungsfunktion hat nämlich Einfluß auf das Ausmaß der optischen Trübung der Lösungen solcher Polymerisate. Für eine ideale Lösung einer Substanz mit der Konzentration c g/cm³ und dem Molgewicht M ist die Trübung τ ($\tau = \tau' - \tau_0$, Differenz zwischen der Trübung der Lösung τ' und der des Lösungsmittels τ_0, wobei $\tau' = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$, also der Extinktionskoeffizient der nicht absorbierenden Lösung ist) gegeben durch:

$$\tau = H\, c\, M,$$

wobei

$$H = \frac{32\, \pi^3\, n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3\, \lambda^4\, N_L}$$

ist. n ist der Brechungsexponent des Lösungsmittels, λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes im Vakuum, N_L die *Loschmidt*sche Zahl und $\frac{\partial n}{\partial c}$ die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex der Lösung[2].

Enthält die ideale Lösung eine Reihe von Substanzen von verschiedenem Molgewicht (M_1, $M_2 \ldots M_n$) in verschiedener Konzentration (c_1, $c_2 \ldots c_n$), so ist ihre Trübung

$$\tau = H \sum_1^n c_i\, M_i.$$

Das Molgewicht $\bar{M}_\tau$ einer einheitlichen Substanz, die bei der gleichen Konzentration c

$$c = \sum_1^n c_i$$

die gleiche Trübung geben würde, ist daher

$$\bar{M}_\tau = \frac{\sum_1^n c_i M_i}{\sum_1^n c_i}.$$

Diesen Wert $\bar{M}_\tau$ pflegt man als den Gewichtsmittelwert des Molgewichtes zu bezeichnen. Er wird aus der Trübung einer idealen Lösung erhalten nach

$$\bar{M}_\tau = \tau / H\, c.$$

---

[2] *P. Debye*, J. appl. Physics **15**, 338 (1944).

Bei einem Polymerisat mit dem mittleren Molgewicht $\overline{M}$, dessen Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten (Disproportionierungsabbruch) entspricht, ist

$$\overline{M}_\tau = 2\,\overline{M},$$

wie man durch eine elementare Summierung zeigen kann[3]. $\overline{M}$ ist die Zahl, durch die man das Gewicht einer bestimmten Menge des Polymeren dividieren muß, um die Anzahl der darin enthaltenen Mole zu erhalten. Sie wird durch osmotische Messungen ermittelt.

Für ein Polymerisat, bei dem jede Molekel aus zwei kinetischen Ketten besteht (Additionsabbruch), gilt

$$\overline{M}_\tau = 1{,}5\,\overline{M}.$$

Es müßte also möglich sein, durch vergleichende osmotische und Trübungsmessungen, sofern die erreichbare Genauigkeit groß genug ist, eine Entscheidung zwischen den beiden Abbruchsmechanismen zu finden. Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Versuch in dieser Richtung dar.

Apparatives und Eichung[4].

Aus äußeren Gründen waren wir zu einer visuellen Messung gezwungen. Es wurde ein *Zeiß*sches Stufenphotometer verwendet. Unsere Meßanordnung war daher analog dem *Zeiß*schen Zusatzgerät zur Trübungsmessung, nur daß unter einem Winkel von 90° zum Primärstrahl gemessen wurde. Eine ähnliche Anordnung ist in der Literatur schon beschrieben[5] und wir verzichten daher auf nähere Angaben. Als Primärlicht wurde die durch entsprechende Filter isolierte Wellenlänge 5461 Å einer Quecksilberlampe verwendet. Zur Streulichtmessung genügten 5 cm³ Flüssigkeit.

Besonderer Wert wurde auf die absolute Eichung der Apparatur gelegt. Diese erfolgte mit Hilfe eines ideal diffus reflektierenden Plättchens aus rein weißem, sogenanntem amorphem Magnesit der Lagerstätte Kraubath (Steiermark), das matt poliert und mit Salzsäure geätzt worden war. Sein absolutes Reflexionsvermögen war 0,97[6]. Durch Vergleich der Streulichtstärke von besonders gereinigtem Benzol mit der Intensität des vom Plättchen reflektierten Lichtes wurde der Absolutwert der Trübung des Benzols τ_{5461} zu

$$\tau_{5461} = 2{,}28 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

bestimmt. Das stimmt befriedigend mit dem aus den Angaben von *Peyrot*[7]

---

[3] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Mh. Chem. **78**, 1 (1948).

[4] Die genauen experimentellen Angaben über alle hier mitgeteilten Versuche finden sich in der Dissertation von *E. Duch*, Universität Wien (1951).

[5] *R. S. Stein* und *P. Doty*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 159 (1946).

[6] Für die Überlassung zweier von der Ciba A. G., Basel, hergestellten Barytweißplättchen sowie für die Absolutmessung des Reflexionsvermögens dieser Plättchen und der Relativmessung des von uns präparierten Magnesitplättchens, die am eidgenössischen Amt für Maße und Gewichte in Bern ausgeführt wurden, sind wir Herrn Prof. Dr. *H. König*, Bern, zu großem Dank verpflichtet.

zu berechnenden, zweifellos genaueren Wert von $2{,}33 \cdot 10^{-4}\,cm^{-1}$ überein. Es ist damit gezeigt, daß unsere Meßanordnungen mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu messen gestattet.

Polystyrole.

Wie schon erwähnt, konnte nur unter einem Winkel von 90° zum Primärstrahl gemessen werden. Wir beschränkten daher unsere Messungen auf verhältnismäßig niedrigmolekulare Polystyrole, bei denen die Ausdehnung der Molekel in der Lösung klein gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist, bei denen also keine merkliche Dissymmetrie der Streuung auftritt und daher die Trübung aus der Intensität des unter 90° gestreuten Lichtes ohne weiteres berechnet werden kann.

Die unfraktionierten Polystyrole wurden durch Polymerisation mit Benzoylperoxyd im Hochvakuum hergestellt. Die näheren Angaben befinden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und Molgewichte der unfraktionierten Polystyrole.

Bezeichnung	Peroxydkonz. Mole/Mol Styrol	Polymerisations-			Peroxydumsatz %	Polymerisat	
		Temp. °C	Dauer St.	Umsatz %		$[\eta]_{Tol}$ lit/g	$\bar{M}$ [8]
PS 1 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	80	0,3	9,2	6,1	0,025	29000
PS 3 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	58	1,75	6,5	—	0,039	50000
PS 4 ..	$8 \cdot 10^{-3}$	50	5	8,9	1,6	0,047	63000
PS 7 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	58	3,5	11,5	3,6	0,068	100000
PS 8 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,080	123000
PS 9 ..	$2 \cdot 10^{-3}$	53	6	7,9	2,9	0,076	115000

Die Polystyrolfraktionen waren durch Fraktionierung eines bei 150° durch rein thermische Polymerisation gebildeten Polystyrols erhalten worden. F 1 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}091$, $M = 160000$), F 2 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}0785$) und F 3 ($[\eta]_{Tol} = 0{,}077$) wurden von *A. Renner*[9] durch fraktionierte Fällung aus Methyläthylketonlösung hergestellt (Zerlegung in 6 Fraktionen). F 7 wurde von *E. Förster*[10] auf die gleiche Weise als niedrigstmolekulare Fraktion eines in 7 Fraktionen zerlegten Polymerisats erhalten. Das Molgewicht wurde osmotisch in Benzol zu 42000 bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion.

Zur Ermittlung der Konstanten H ist die Bestimmung des Brechungsindex des Lösungsmittels n und die Abhängigkeit des Brechungsindex

[7] *M. Peyrot*, C. R. Acad. Sci. Paris **203**, 1512 (1936); Ann. de Physique (11) **9**, 335 (1938).

[8] Aus der Grundviskosität berechnet nach der osmotisch ermittelten Gleichung $\log \bar{M} = 6{,}46 + 1{,}247 \log [\eta]_{Tol}$; vgl. *J. W. Breitenbach*, *A. J. Renner*, *H. P. Frank* und *E. Kindl*, Mh. Chem. **81**, 455 (1950).

[9] Dissertation, Universität Wien (1950).

[10] Unveröffentlichte Versuche.

von der Konzentration des Polystyrols $\frac{\partial n}{\partial c}$, die bei den verwendeten kleinen Konzentrationen konstant ist, für $\lambda = 5461$ Å notwendig. In Tabelle 2 sind diese Größen für die untersuchten Systeme zusammengestellt.

Tabelle 2. Optische Konstanten der untersuchten Polystyrollösungen.

Lösungsmittel	n	$\frac{\partial n}{\partial c}$ (cm³ g⁻¹)	H (cm² g⁻²)
Methyläthylketon.....	1,38029	0,220	$5{,}70 \cdot 10^{-6}$
Benzol	1,50404	0,106	$1{,}57 \cdot 10^{-6}$
Tetrachlorkohlenstoff ..	1,46283	0,141	$2{,}63 \cdot 10^{-6}$

In Abb. 1, 2 und 3 sind die Ergebnisse der Streulichtmessungen wiedergegeben.

Bei allen untersuchten Systemen besteht eine lineare Abhängigkeit der $H\,c/\tau$-Werte von der Konzentration. Die Schnittpunkte mit der Ordinatenachse können daher mit guter Genauigkeit bestimmt und daraus die Gewichtsmittelwerte der Molgewichte berechnet werden. Tabelle 3 enthält das Ergebnis dieser Berechnung.

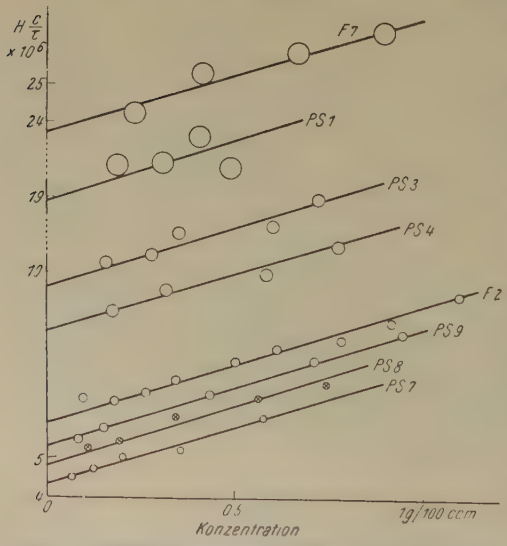


Abb. 1. Trübungsmessungen an Lösungen von Polystyrol in Methyläthylketon. Die Bedeutung der Bezeichnung der Substanzen ist im Text angegeben.

Bei F 7 fällt das Trübungsmittel mit dem mittleren Molgewicht zusammen. Die etwas größere Abweichung bei F 1 kommt wahrscheinlich daher, daß dieses nicht so scharf fraktioniert ist wie F 7. Bei den unfraktionierten Polymerisaten PS 1, PS 3, PS 4 und PS 7 ist der Trübungsmittelwert annähernd doppelt so groß wie das mittlere Molgewicht. Nach dem eingangs Ausgeführten spricht das dafür, daß die Verteilungsfunktion der Polymerisationsgrade dieser Polymerisate mit der der kinetischen Ketten identisch ist. Da unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Übertragungsreaktion, sei es mit Monomerem oder

Tabelle 3. Vergleich zwischen $\overline{M}_\tau$ und $\overline{M}$ für unfraktionierte Polystyrole und Fraktionen.

Bezeichnung	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$	Trübungsmittel $\overline{M}_\tau$	$\overline{M}_\tau/\overline{M}$
F 1	160000	178000	1,1
F 7	42000	42000	1,0
PS 1	29000	53000	1,8
PS 3	50000	103000	2,1
PS 4	63000	119000	1,9
PS 7	100000	220000	2,2
PS 8	123000	200000	1,6
PS 9	115000	188000	1,6

Peroxyd, wenn überhaupt, so nur eine sehr geringe Rolle spielt[11], so ist die einfachste Erklärung für diesen Befund ein Disproportionierungsabbruch. Etwas in Frage gestellt wird diese Erklärung allerdings durch die Ergebnisse an PS 8 und PS 9, bei denen aber das mittlere Molgewicht vielleicht doch schon etwas zu hoch ist, um die Trübung nur aus einer Streulichtmessung unter 90° zu bestimmen. Zweifellos müssen hier noch Dissymmetriemessungen ausgeführt werden. Es ist aber bemerkenswert, daß von *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*[12] durch osmotische und Viskositätsmessungen an einem durch rein thermische Polymerisation gewonnenen Polystyrol und an daraus hergestellten Fraktionen gezeigt werden konnte, daß auch dort die Verteilungsfunktion der der kinetischen Ketten entspricht. Es scheint also diese Verteilung beim Polystyrol doch eine allgemeine Bedeutung zu haben.

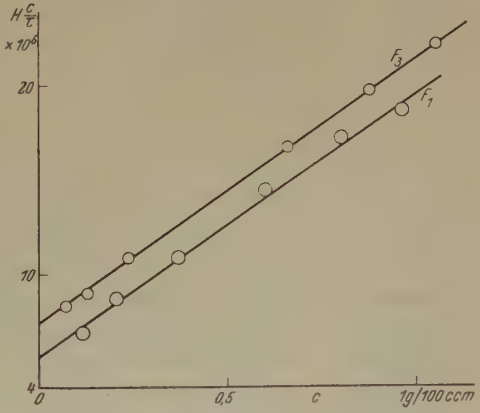


Abb. 2. Trübungsmessungen an Lösungen von zwei Polystyrolfraktionen (F 1, F 3) in Benzol.

Von Interesse ist noch eine Diskussion der Neigung der Trübungsgeraden ($H\,c/\tau$ gegen c). Innerhalb des von uns untersuchten Molgewichtsbereiches ist diese Neigung unabhängig vom Molgewicht. Sie beträgt für Benzol $1{,}42 \cdot 10^{-3}$ cm^3 g^{-2}, Tetrachlorkohlenstoff $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ cm^3 g^{-2}, Methyläthylketon $3{,}015 \cdot 10^{-4}$ cm^3 g^{-2}. Diese Neigung ist die gleiche

[11] Unveröffentlichte kinetische Versuche von *J. W. Breitenbach* und *E. Kindl*.

[12] J. Polymer. Sci. **6**, 609 (1951).

für Fraktionen und unfraktionierte Polymerisate. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen neuerer theoretischer Arbeiten[13], aber im Widerspruch zu früheren Ergebnissen[14], nach welchen Unterschiede in der Neigung bei Fraktionen und Gemischen von Fraktionen auftreten. Die Verteilungsbreite unserer unfraktionierten Polymerisate ist sicher so groß, daß eine Abhängigkeit der Neigung von der Verteilungsfunktion klar hätte zum Ausdruck kommen müssen. Man kann mit Sicherheit annehmen, daß keine solche Abhängigkeit vorhanden ist.

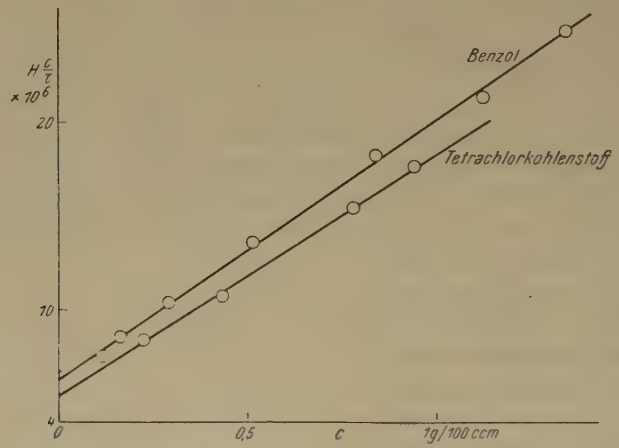


Abb. 3. Trübungsmessungen an Lösungen der Polystyrolfraktion F 2 in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Bei dem System Polystyrol—Methyläthylketon, bei dem in dem untersuchten Molgewichtsbereich auch eine lineare Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration besteht[15], ist es möglich, die Neigung der osmotischen und Trübungsgeraden miteinander in Beziehung zu setzen. Gilt nämlich für den reduzierten osmotischen Druck in einem bestimmten Lösungsmittel

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc$$

(B ist eine für das betreffende Polymer-Lösungsmittelsystem charakteristische Konstante), so besteht für die Trübung in dem gleichen System die Gleichung

[13] Vgl. *H. C. Brinkman* und *J. J. Hermans*, J. chem. Physics **17**, 574 (1949).

[14] *P. M. Doty*, *B. H. Zimm* und *H. Mark*, J. chem. Physics **13**, 159 (1945). — *P. M. Doty*, J. Chim. physique **44**, 76 (1947).

[15] *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. **79**, 531 (1948). — *H. P. Frank* und *J. W. Breitenbach*, ibid. **81**, 570 (1950).

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT}c.$$

Aus den Lichtstreuungsmessungen berechnet sich $B = 3{,}66 \cdot 10^6$ ($cm^6\,g^{-1}\,sec^{-2}$), aus osmotischen Messungen $B = 3{,}5 \cdot 10^6$. Die Übereinstimmung ist so gut, als man überhaupt nur erwarten kann.

Etwas unklar ist die Sachlage allerdings bei dem System Polystyrol—Benzol. In Abb. 4 ist die Konzentrationsabhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von F 1 in Benzol wiedergegeben[9].

Im Konzentrationsbereich von etwa 10 bis 30 g/l ist auch hier die Abhängigkeit linear, bei kleineren Konzentrationen tritt eine deutliche Aufwärtskrümmung ein. Aus der Neigung des linearen Teiles ergibt sich $B = 1{,}9 \cdot 10^7$. Dem Verlauf zwischen 0 und 10 g/l würde im Mittel etwa $B = 1{,}1 \cdot 10^7$ entsprechen. Der aus der Trübungsgeraden, die im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 10 g/l bestimmt wurde, berechnete B-Wert ist $1{,}72 \cdot 10^7$. Er entspricht also viel eher dem aus dem linearen Teil der π/c-Kurve zwischen 10 und 30 g/l berechneten Wert. Um die Frage nach einer eventuellen Krümmung der Hc/τ-Funktion bei kleinen Konzentrationen mit größerer Genauigkeit beantworten zu können, haben wir F 2 in Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen. Das Eigenstreulicht des Tetrachlorkohlenstoffes ist nämlich bedeutend kleiner als das des Benzols, das vom gelösten Polymeren herrührende Streulicht hat dagegen eine größere Intensität und die Steigung der Geraden ist fast die gleiche wie im Benzol. Aber auch bei der so erreichten größeren Genauigkeit ist der Verlauf vollständig linear (siehe Abb. 3). Die Abweichung der beiden Ordinatenschnittpunkte voneinander ($6{,}2 \cdot 10^{-6}$ in Benzol, $5{,}4 \cdot 10^{-6}$ in Tetrachlorkohlenstoff) sowie von dem in Methyläthylketon ($6{,}0 \cdot 10^{-6}$) ist wohl zu gering, um irgendwelche Schlüsse zu erlauben. Die Unstimmigkeit mit den osmotischen Messungen bezüglich der Neigung bei kleinen Konzentrationen bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

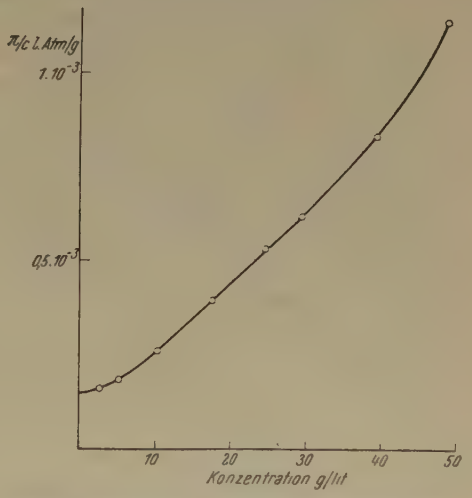


Abb. 4. Abhängigkeit des reduzierten osmotischen Druckes von der Konzentration. F 1 in Benzollösung.

Zusammenfassung.

1. Die Trübung von Lösungen von Polystyrolen mit mittleren Molgewichten zwischen 29000 und 160000 wurde in Methyläthylketon, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gemessen.

2. Es wurde an durch Polymerisation unter kinetisch definierten Bedingungen erhaltenen Polymerisaten, und zwar sowohl an *unfraktionierten*, als auch an *Fraktionen* gemessen. Die Trübungsmittelwerte (Gewichtsmittelwerte) des Molgewichtes der unfraktionierten Polymerisate sind in vier Fällen etwa doppelt so groß als die mittleren Molgewichte. Daraus wird geschlossen, daß die Abbruchsreaktion bei der Polymerisation eine *Disproportionierung* ist.

3. Die Neigungen der Trübungsgeraden ($H\,c/\tau$ gegen c) sind für unfraktionierte Polymerisate und Fraktionen gleich. Sie sind in dem untersuchten Bereich vom Molgewicht unabhängig. Für das System Polystyrol—Methyläthylketon wird der von der Theorie geforderte quantitative Zusammenhang zwischen der Neigung der Trübungs- und osmotischen Geraden experimentell bestätigt.

Notiz über den Endzustand bei Reaktionsablauf auf Parallelwegen.

Von

E. Abel und F. Halla[1].

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die vorliegende Notiz beansprucht keineswegs, zu dem im Titel genannten Gegenstand einen neuen Beitrag zu liefern; sie will lediglich einen kurzen Hinweis geben auf die Beschaffenheit des erreichbaren Endzustandes für den so häufigen Fall, daß neben dem direkten Reaktionsweg ein oder mehrere Parallelwege über Zwischenstufen möglich sind. Für derartige Systeme ist der Ausdruck „zyklisch" vorgeschlagen worden[2]; wir halten diese Bezeichnung jedoch für wenig glücklich, da sich der — makroskopische — Reaktionsablauf zwischen Ausgangsstoff und Endprodukt einsinnig vollzieht, unter Abnahme der freien Energie auf allen Parallelwegen.

Der gleiche Gegenstand ist erstmalig vor einem halben Jahrhundert von *R. Wegscheider*[3] mit tiefer, vielleicht mit allzu tiefer Gründlichkeit behandelt worden und hat zu dem Term „thermodynamisches Paradoxon" geführt, einem Gedankenexperiment, dem, wie wir glauben, in der Natur eine tatsächliche Sachlage nicht entsprechen kann; immerhin ist eine solche wiederholt, insbesondere auch in neuerer Zeit, diskutiert worden[2].

Die — der Einfachheit halber als monomolar vorausgesetzte — Reaktion $A \rightarrow B$ verlaufe teils direkt, teils — gleichfalls monomolar — über die Zwischenstufen $Z_1, Z_2, \ldots Z_p, \ldots Z_q$. Das nachstehende Diagramm (Abb. 1) gibt wohl mit hinreichender Deutlichkeit die Art der Bezeichnungen wieder; x_0 sei das schließliche Reaktionsausmaß, erreicht auf direktem Wege, $x_1, x_2, \ldots x_p, \ldots x_q$ einerseits, $y_1, y_2, \ldots y_p, \ldots y_q$ anderseits

[1] Brüssel, 4 rue Montoyer. Association des études texturales.

[2] Siehe z. B. *A. Skrabal*, Mh. Chem. **65**, 275 (1935); **66**, 129 (1935); **81**, 239 (1950); vgl. auch Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 382 (1930); Österr. Chem.-Ztg. **50**, 219 (1949).

[3] Mh. Chem. **22**, 849 (1901); Z. physik. Chem. **39**, 257 (1902).

die entsprechenden Ausmaße auf den einzelnen Zwischenwegen; die Geschwindigkeitskoeffizienten sind, um das Diagramm nicht allzusehr zu belasten, bloß „längs der Peripherie“ angegeben; sie laufen, für Reaktionslinien von A ausgehend oder dorthin einmündend, von k_0 über k_1, k_2, ... k_p, ... bis k_q einerseits, von $\varkappa_0$ über $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, ... $\varkappa_p$ ... bis $\varkappa_q$ anderseits; ferner für Reaktionslinien von Z_1, Z_2, ... Z_p, ... Z_q ausgehend oder dorthin einmündend, von l_1 über l_2, ... l_p ... bis l_q einerseits, von λ_1 über λ_2 ... λ_p ... bis λ_q anderseits.

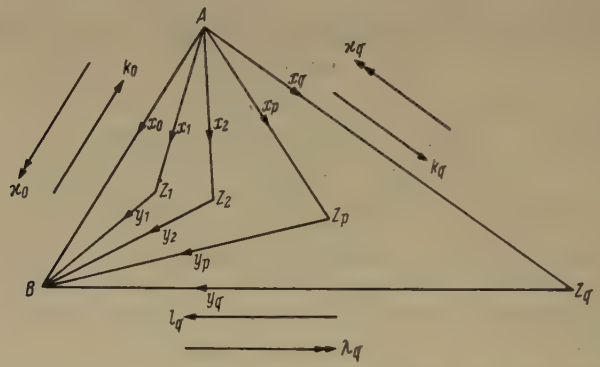


Abb. 1.

Die kinetische Bedingung für den stationären Endzustand ($t = \infty$) — wir wählen mit Absicht an dieser Stelle noch nicht den Ausdruck Gleichgewicht — ist dahin gekennzeichnet, daß sich für A, B und alle Z Abfluß und Zufluß gerade die Waage halten. Ist die Anfangskonzentration von A gleich a, und ist — wieder der Einfachheit halber — weder B noch eines der Z „vorgelegt“, so ist im Endzustand

$$(\mathrm{A})_{t=\infty} = a - \sum_{0}^{q} x_p = a - \xi$$

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = x_0 + \sum_{1}^{q} y$$

$$(\mathrm{Z}_1)_{t=\infty} = x_1 - y_1 = \eta_1$$

— — — — — — — — — — —

$$(\mathrm{Z}_p)_{t=\infty} = x_p - y_p = \eta_p$$

— — — — — — — — — — —,

wobei, wie man leicht erkennt, $(\mathrm{B})_{t=\infty}$ auch durch

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = x_0 + \sum_{1}^{q} x_p - \sum_{1}^{q} \eta_p = \xi - \sum_{1}^{q} \eta_p$$

ausgedrückt werden kann.

Die Stationaritätsbedingungen lauten

$$\left.\begin{aligned}
&\text{ad (A):} && (\varkappa_0 + \sum_1^q k_p)(a - \xi) = k_0(\xi - \sum_1^q \eta_p) + \sum_1^q \varkappa_p \eta_p \\
&\text{ad } (Z_1): && (l_1 + \varkappa_1)\eta_1 = \lambda_1(\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_1(a - \xi) \\
&\qquad\qquad \text{---------- (I)} \\
&\text{ad } (Z_p): && (l_p + \varkappa_p)\eta_p = \lambda_p(\xi - \sum_1^q \eta_p) + k_p(a - \xi) \\
&\qquad\qquad \text{----------.}
\end{aligned}\right\} \text{(I)}$$

Aus diesen $(q + 1)$ Gleichungen berechnen sich die $(q + 1)$ Unbekannten ξ, η_1, η_2, ... η_p ... η_q und hiermit — im Hinblick auf die obwaltende Stöchiometrie — die Endkonzentrationen der $(q + 2)$ Systemkomponenten A, B, Z_1, Z_2 ... Z_p ... Z_q.

Dieser Endzustand des Systems bedarf indessen noch einschränkender Bedingungen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k, $\varkappa$, l, λ sind in ihrer Gesamtheit nicht willkürlich wählbar, sie sind vielmehr durch eine wohlbekannte Beziehung verknüpft, deren *unerläßlicher* Bestand die obigen Stationaritätsbedingungen *notwendig* und *entscheidend* einschränkt. Denn es sind dieselben[4] Geschwindigkeitskoeffizienten, die — etwa in Zusammenhalt von A, Z_p und B — in die thermodynamische Beziehung

$$K_{Z_p}(A \rightarrow Z_p) \cdot K_B(Z_p \rightarrow B) \cdot K_A\ (B \rightarrow A) = 1^5$$

einzusetzen sind[6], so daß dem kinetischen Zusammenhang

$$\frac{k_p}{\varkappa_p} \cdot \frac{l_p}{\lambda_p} \cdot \frac{k_0}{\varkappa_0} = 1^7,$$

bzw. gemäß unserem Diagramm den kinetischen Beziehungen

---

[4] Geschwindigkeitskoeffizienten sind voraussetzungsgemäß konzentrationsunabhängig.

[5] Die K's sind die bezüglichen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.

[6] Man beachte, daß der stationäre Endzustand doch wohl nur unter Verwendung von Geschwindigkeitskoeffizienten ableitbar ist, so daß — unbeschadet des thermodynamischen Charakters der Gleichgewichtskonstanten — in der Bezugnahme auf deren kinetischen Inhalt kaum Befremdliches erblickt werden kann.

[7] Siehe hierzu die bedeutsamen Ausführungen von *L. Onsager*, Physic. Rev. (2) **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931); *H. B. G. Casimir*, Rev. mod. Physics **17**, 343 (1945).

$$\left.\begin{aligned} k_1 l_1 k_0 &= \varkappa_1 \lambda_1 \varkappa_0 \\ k_2 l_2 k_0 &= \varkappa_2 \lambda_2 \varkappa_0 \\ &\text{— — — — — —} \\ k_p l_p k_0 &= \varkappa_p \lambda_p \varkappa_0 \\ &\text{— — — — — — —,} \\ k_q l_q k_0 &= \varkappa_q \lambda_q \varkappa_0' \end{aligned}\right\} \text{(II)}$$

$$\frac{\varkappa_0}{k_0} = \frac{k_1 l_1}{\varkappa_1 \lambda_1} = \frac{k_2 l_2}{\varkappa_2 \lambda_2} = \cdots \frac{k_p l_p}{\varkappa_p \lambda_p} = \cdots \frac{k_q l_q}{\varkappa_q \lambda_q}$$

nicht ausgewichen werden kann[8]. In — *notwendigem* — Zusammenbestehen von (I) und (II) wird der sich auf Grund der obigen Gleichsetzungen einstellende stationäre Endzustand zwischen A, B und allen Z, den wir bisher mit dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand nicht identifiziert hatten, mit letzterem identisch: *es gibt kein thermodynamisches Paradoxon*[9]. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist gewahrt.

Mit dem notwendigen Zutreffen der Beziehungen (II) entfallen auch die für das Auftreten von periodischen Reaktionen maßgebenden Bedingungen[2]; in homogenen Systemen sind periodische Reaktionen nicht möglich.

Die Identität der beiden hier in Rede stehenden Endzustände — Stationarität, thermodynamisches Gleichgewicht — läßt sich besonders einfach für den nachfolgend kurz skizzierten Fall einer einzigen Parallelschaltung nachweisen, aber die bloße Erwägung macht dies klar, daß es nur *einen* Zustand sich allseits kompensierender Ab- und Zuflüsse geben kann und der thermodynamisch bedingte Zustand dieser Voraussetzung naturgemäß entspricht.

Für den genannten einfachsten Fall, $q = 1$, gilt, wenn wir — in allgemeinerer Fassung — nunmehr den Komponenten B und Z_1 die Anfangskonzentrationen b und z_1 zuschreiben:

---

[8] Dem Hinweis auf dieses gelegentliche, wenn auch wohl vorbedachte und angemerkte Ausweichen gilt die vorliegende Notiz; so eigenartig und interessant auch die Folgerungen aus solcher Stellungnahme sein mögen, die realen Vorgänge werden, wie wir glauben, offenbar hierdurch nicht wiedergegeben.

[9] Ein solches oder, wie wir lieber sagen wollen, eine von der thermodynamischen Gleichgewichtslage verschiedene stationäre Endlage läge etwa vor, wenn es Mittel gäbe, den Zahlenwert von Geschwindigkeitskoeffizienten, ohne irgendwelchen Eingriff in den Reaktionsverlauf selbst, beliebig zu verändern; solche Mittel kann es aber aus thermodynamischen Gründen nicht geben.

$$\xi = x_0 + x_1$$

$$(\varkappa_0 + k_1)(a - \xi) = k_0(b + \xi - \eta_1) + \varkappa_1(z_1 + \eta_1)$$

$$(l_1 + \varkappa_1)(z_1 + \eta_1) = \lambda_1(b + \xi - \eta_1) + k_1(a - \xi).$$

Man erhält, wie schon *R. Wegscheider*[3] — in rechnerischer Ausführung auf anderem Wege — zeigte,

$$(\mathrm{A})_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{k_0(l_1 + \varkappa_1) + \varkappa_1\lambda_1}{N}$$

$$(\mathrm{B})_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{l_1(k_1 + \varkappa_0) + \varkappa_0\varkappa_1}{N}$$

$$(\mathrm{Z_1})_{t=\infty} = (a + b + z_1)\frac{k_1(k_0 + \lambda_1) + \varkappa_0\lambda_1}{N}$$

$$N = k_0(l_1 + \varkappa_1) + k_1(k_0 + l_1 + \lambda_1) + \varkappa_0(l_1 + \varkappa_1 + \lambda_1) + \varkappa_1\lambda_1;$$

$$\left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{t=\infty} = \frac{l_1(k_1 + \varkappa_0) + \varkappa_0\varkappa_1}{k_0(l_1 + \varkappa_1) + \varkappa_1\lambda_1}$$

und unter Einsetzung der notwendig geltenden Beziehung

$$k_0 k_1 l_1 = \varkappa_0 \varkappa_1 \lambda_1$$

$$\left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{\mathrm{st.}} = \left(\frac{(\mathrm{B})}{(\mathrm{A})}\right)_{\mathrm{Gl.}} = \frac{\varkappa_0}{k_0};$$

die stationäre Endlage wird identisch mit der thermodynamischen Gleichgewichtslage.

Zusammenfassung.

Es wird für den Fall von zum gleichen Endprodukt führenden Parallelwegen der schließliche Endzustand erörtert; dieser ist notwendig der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen sämtlichen Reaktionskomponenten; ein thermodynamisches Paradoxon existiert nicht.

Über die Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. II[1].

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer Mitteilung[2] zur Kinetik von Permanganat einen allgemeinen Mechanismus angegeben, nach welchem innerhalb eines weiten Bereiches Oxydationen mittels Permanganats, unabhängig von dessen Partner, vor sich gehen dürften. Im Zuge des Beispiels $KMnO_4 + H_2O_2$ wies ich darauf hin, daß zu erwarten sei, daß die oft bemerkte[3], aber bisher niemals isoliert bzw. systematisch untersuchte Permanganatkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch den gleichen Mechanismus ihre Aufklärung finden wird. In Verfolg dieser Bestrebungen habe ich kurz darauf die Theorie dieser Katalyse entwickelt[4] und diese mit inzwischen von *F. Fouinat*[5] mitgeteilten Versuchen[6] in mindest qualitativem Einklange gefunden. Nun ist von *F. Fouinat* und *M. Magat*[7] eine ausführliche Arbeit erschienen, die jedoch auf meine vorausgegangenen Publikationen nicht Bezug nimmt, obwohl sich vielerlei Berührungspunkte hätten ergeben können. Dies gibt mir Veranlassung, auf den gleichen Gegenstand in etwas durchsichtigerer Form zurückzukommen[8] und bei dieser Gelegenheit ein die Stationaritätsbedingung betreffendes Versehen richtigzustellen, das indessen die in meiner Publikation[4] gezogenen Schlüsse in keiner Weise berührt.

---

[1] Meine Publikation gleichen Titels, Mh. Chem. **81**, 681 (1950), sei als I bezeichnet.

[2] Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

[3] Siehe Noten 15 und 16 der in Anm. 1 zitierten Publikation.

[4] Siehe Anm. 1.

[5] C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 1593 (1949).

[6] Siehe auch *F. Fouinat*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1619 (1948).

[7] *F. Fouinat* und *M. Magat*, J. Chim. physique **47**, 514 (1950).

[8] Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in I.

Der gesamte Reaktionenverlauf[9] scheint sich in die folgenden drei Brutto-Einzelreaktionen zerlegen zu lassen:

$$(1) \qquad 2\,MnO_4^- + H_2O_2 \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + 2\,H^+ + O_2 \quad ; \quad v_1$$

$$(a) \qquad MnO_4^{2-} + 2\,H_2O_2 + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O + 2\,O_2 \quad ; \quad v_a$$

$$(b) \qquad 2\,MnO_4^{2-} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,MnO_4^- + 2\,H_2O, \quad ; \quad v_b$$

von denen (a) und (b) dem Umsatz (1) nachfolgen und sich gegenseitig konkurrenzieren.

Die Geschwindigkeit dieser drei Brutto-Reaktionen ist je die ihrer ersten Stufe:

ad (1) k_1; $MnO_4^- + HO_2^- \rightarrow MnO_4^{2-} + HO_2$

$$v_1 = k_1 K_2 \frac{[MnO_4^-]\,[H_2O_2]}{[H^+]} \quad {}^{10}$$

ad (a) $\varkappa_a$; $MnO_2^{2+} + HO_2^- \rightarrow MnO_2^+ (\rightarrow MnO_2\,(Mn^{4+}) \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+})$

$$v_a = \frac{\varkappa_a K_1 K_2 [MnO_4^{2-}]\,[H_2O_2]\,[H^+]^4}{[H^+]} \quad {}^{11}$$

ad (b) $\varkappa_b$; $MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH$

$$v_b = \varkappa_b\,[MnO_4^{2-}]\,[H_2O_2].$$

Die stationäre Konzentration von Manganation ergibt sich aus der Gleichsetzung

$$v_1 = \frac{v_a}{2} + v_b \quad {}^{12}.$$

Die Aufteilung in die beiden der Stufe (1) folgenden Parallelwege (b) und (a) erfolgt im Verhältnis

$$\varrho = \frac{2\,v_b}{v_a} = \frac{2\,\varkappa_b}{\varkappa_a K_1 K_2 [H^+]^3} \quad {}^{13};$$

ϱ gibt somit auch das Verhältnis wieder, in welchem sich die Reaktionen (II) und (I) in der angeschriebenen Form[9] aufteilen.

Nach Erreichung der Stationarität in bezug auf $[MnO_4^{2-}]$ ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung:

---

[9] Dieser teilt sich in die beiden Brutto-Umsetzungen:

$$2\,MnO_4^- + 5\,H_2O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2 \qquad (I)$$

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2. \qquad (II)$$

[10] K_2 ist die Dissoziationskonstante von H_2O_2.

[11] K_1 ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_2^{2+} + 2\,H_2O.$$

[12] In I wurde versehentlich v_a statt $\frac{v_a}{2}$ geschrieben.

[13] Siehe, auch für die nachfolgenden Darlegungen, die in I, Anm. 5, enthaltene Voraussetzung.

$$\frac{d(O_2)}{dt} = v_1 + 2\,v_a = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{v_1}\right) = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b}\right) =$$

$$= v_1\left(1 + \frac{4}{\varrho + 1}\right) = v_1\,\frac{\varrho + 5}{\varrho + 1} =$$

$$= \frac{[MnO_4^-]\,[H_2O_2]}{[H^+]} \cdot k_1 K_2\,\frac{p + 5\,q\,[H^+]^3}{p + q\,[H^+]^3}$$

$$p = 2\,\varkappa_b; \qquad q = \varkappa_a K_1 K_2.$$

Für die Geschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyd-Verbrauches ergibt sich:

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = v_1 + 2\,v_a + v_b = v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{v_1} + \frac{v_b}{v_1}\right)$$

$$= v_1\left(1 + 2\,\frac{v_a}{\frac{v_a}{2} + v_b} + \frac{v_b}{\frac{v_a}{2} + v_b}\right) = v_1\left(1 + \frac{4}{\varrho + 1} + \frac{\varrho}{\varrho + 1}\right) =$$

$$= v_1\,\frac{2\,\varrho + 5}{\varrho + 1} =$$

$$= \frac{[MnO_4^-]\,[H_2O_2]}{[H^+]} \cdot k_1 K_2\,\frac{2\,p + 5\,q\,[H^+]^3}{p + q\,[H^+]^3}.$$

Mit $\varrho \to \infty$ liegt praktisch reine Katalyse [Reaktion (II)] vor, mit $\varrho \to 0$ praktisch reine Reduktion zu Mn^{2+} [Reaktion (I)].

Die beiden Reaktionen (I) und (II) setzen sich aus den einzelnen Brutto-Teilreaktionen nach dem Schema zusammen:

$$(I) = 1 \cdot (1) + 2 \cdot (a); \qquad (II) = 1 \cdot (1) + 1 \cdot (b).$$

Was die Arbeit von *Fouinat* und *Magat*[7] betrifft, so ist sie leider im Hinblick auf vorliegenden Zweck wenig günstig angelegt; der weitaus größte Teil der Versuche wurde in alkalischer Lösung vorgenommen; die wenigen — drei — Versuche in schwefelsaurer Lösung, bloß graphisch wiedergegeben [$(H_2O_2) = 0{,}059$, $(KMnO_4) = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l], sind wohl einer Durchrechnung nicht fähig, zeigen aber in Einklang mit vorstehenden Betrachtungen, wie sehr die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung (Katalyse) mit abnehmender Säurekonzentration [$(H^+) \cdot 10^4 = 4{,}00$, 2,68, 0,372] zunimmt.

Zusammenfassung.

Es wird, in etwas anderer Weise als dies in I geschehen ist, die Theorie der Permanganatkatalyse von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt. Auch mit neueren Versuchen von *Fouinat* (und *Magat*), die allerdings nur eine qualitative Einsicht ermöglichen, steht die Theorie in Einklang.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate.

LXI. Mitteilung: Über den oxydativen Abbau des 2,3,8,9-Dibenzperylens.

Von

A. Zinke, K. Holzer und E. Ziegler.

Mikroanalysen: **E. Wiesenberger.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 4. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Vor einiger Zeit erbrachten wir den Nachweis[1], daß der aus Phenanthren bzw. 9-Bromphenanthren mit Aluminiumchlorid erhältliche Kohlenwasserstoff entgegen der Auffassung *E. Clars*[2] ein 2,3,8,9-Dibenzperylen (I) ist. *Clar* schrieb ihm die Struktur eines 2,3,10,11-Dibenzperylens (XI) zu. Diese von *A. Zinke*[1] und *E. Ziegler* über das 9,9′-Diphenanthryl synthetisierte Verbindung ist jedoch mit dem *Clar*schen Kohlenwasserstoff nicht identisch. Obwohl *Clar*[3] zunächst Einwände gegen die von *Zinke*[1] und *Ziegler* vorgeschlagene Formel I seines Kohlenwasserstoffes erhob, scheint er sich neuerdings dieser Auffassung angeschlossen zu haben[4]. Für die Richtigkeit unserer Formel I können wir nun auch das Ergebnis des oxydativen Abbaues ins Treffen führen, bei dem Pentacenabkömmlinge als Abbauprodukte gefaßt werden konnten. Verbindungen dieses Ringsystems können nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel I, aber nicht aus einem der Formel XI entstehen. Die Resultate der Abbauversuche sind demnach eine weitere Stütze für die Strukturformel I.

Schon *Clar*[2] zeigte, daß bei der Oxydation seines Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure in Eisessig neben einem Chinon eine Abbausäure ent-

---

[1] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 115 (1941); **75**, 148 (1942, mit *H. Gottschall*); Mh. Chem. **80**, 201 (1949).

[2] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 846 (1932).

[3] *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, S. 238. Berlin: Springer-Verlag. 1941.

[4] *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **82**, 53 (1949).

steht, der er die Formel $C_{26}H_{12}O_5$ zuschrieb. Da er das Chinon als ein Furanoderivat XII auffaßte, hielt er die Säure für eine Chinonmonocarbonsäure XIII. Dem Chinon kommt jedoch die Formel II zu[1, 5], weshalb *Zinke, Ziegler* und *Gottschall* annahmen, sie sei eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{14}O_5$ (XIV) des Benzpentacens.

Das Chinon und die Säure sind jedoch, wie wir bei der Fortführung unserer Versuche feststellen konnten, nicht die einzigen Produkte, die beim Abbau mit Chromsäure in Eisessig gebildet werden. Es gelang uns, drei weitere Spaltprodukte zu fassen und durch sie einen tieferen Einblick in den Ablauf des oxydativen Abbaues zu bekommen.

Die schon von *Clar* beschriebene Säure erwies sich tatsächlich als ein Derivat des Pentacens, denn sie liefert bei der Zinkstaubdestillation einen Kohlenwasserstoff, dessen Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen einem Naphthobenzanthren VIII entsprechen. Der Säure kommt demnach zwar die von *Clar* aufgestellte Summenformel zu, ihrer Struktur nach ist sie aber wohl eine Benzpentacen-chinon-monocarbonsäure III. Der weitere Oxydationsverlauf scheint nun so zu sein, daß die Säure zunächst zu einem von uns nicht gefaßten Chinon IV decarboxyliert wird. Dieses Zwischenprodukt wird dann zur Verbindung V, einem Oxychinon, oxydiert. Infolge der Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes ist es verhältnismäßig leicht isolierbar. Daß es noch das Ringsystem der Abbausäure III besitzt, beweist seine ebenfalls den Kohlenwasserstoff VIII liefernde Zinkstaubdestillation.

Bei der weiteren Oxydation wird nun der aufgepfropfte Benzolkern des Oxychinons V unter Bildung des Laktons VI, das als 5,14-Dioxypentacen-7,12-chinon-6-monocarbonsäurelakton zu bezeichnen ist, aufgespalten. Bei seiner Zinkstaubdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff, der in seinen Eigenschaften identisch ist mit dem von *E. Philippi*[6] näher beschriebenen, aus den beiden Hydropentacenen IX und X bestehenden Kohlenwasserstoffgemisch. Dieses bildet sich nach *W. H. Mills* und *M. Mills*[7] bei der Reduktion des Pentacendichinons mit Jodwasserstoff. Als weitgehend abgebautes Produkt konnten wir in geringen Mengen auch Phthalsäureanhydrid VII isolieren; seine Anwesenheit unter den Oxydationsprodukten ist wohl durch eine Aufspaltung des Pentacengerüstes bedingt.

Mit der von uns für den *Clar*schen Kohlenwasserstoff vorgeschlagenen Strukturformel I sind die Resultate des oxydativen Abbaues gut in Einklang zu bringen. Die erste Reaktionsstufe ist jedenfalls das Chinon,

---

[5] *E. Schauenstein* und *E. Bürgermeister*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 205 (1943).

[6] Mh. Chem. **35**, 375 (1914). — *E. Clar*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2967 (1930).

[7] J. chem. Soc. London **101**, 2194 (1912).

denn auch bei dessen Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bilden sich die übrigen, von uns gefaßten Verbindungen III, V und VI. Fraglich bleibt allerdings die Stellung seiner Carbonyle. Wir formulierten es seinerzeit als Dibenzperylen-4,10-chinon II[1, 5]; auch das nachstehend angeführte Reaktionsschema geht von dieser Strukturauffassung aus. Den Ergebnissen der Abbauversuche nach könnte es auch ein Dibenzperylen-1,7-chinon XV sein. Diese Möglichkeit, die auch mit einer Ableitung des Kohlenwasserstoffes vom Pentacen gut in Einklang stünde, muß auch erwogen werden, da ja der Kohlenwasserstoff I aus zwei Phenanthrenresten aufgebaut ist; die Oxydation könnte demnach gerade an den 1,7-Stellen angreifen. Dem Ergebnis der spektrographischen Untersuchung[5] nach ist es jedoch ein Abkömmling des Perylen-4,10-chinons; dieser Befund veranlaßte uns, ihm die Strukturformel II zuzuordnen. Wir können auch keine neuen experimentellen Unterlagen anführen, die zu einer Änderung dieser Formulierung zwingen würden.

Das Oxychinon V ist offenbar die Vorstufe des Laktons VI. Diese Annahme findet eine Stütze in der Feststellung, daß seine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ausschließlich die Verbindung VI liefert.

Die Isolierung der einzelnen Abbauprodukte ist zwar mühsam, aber relativ einfach. Leider sind die Ausbeuten recht mäßig, was wohl dadurch bedingt ist, daß die einzelnen Reaktionen mit annähernd gleichen Geschwindigkeiten ablaufen.

Das Chinon bleibt als Rückstand bei der Filtration des heißen Oxydationsgemisches. Die übrigen Produkte finden sich in der Mutterlauge und können mit Wasser gefällt werden. Die Abtrennung der Säuren III und VI und die des Oxychinons V ist durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze in wäßriger Natronlauge bzw. in Wasser möglich. Da wir nur geringe Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes I einsetzen konnten, mußten wir einen Teil der Versuche nach den eleganten mikropräparativen Methoden *F. Emichs*[8] ausführen, die uns auch bei dieser Arbeit ausgezeichnete Dienste leisteten.

Experimenteller Teil.

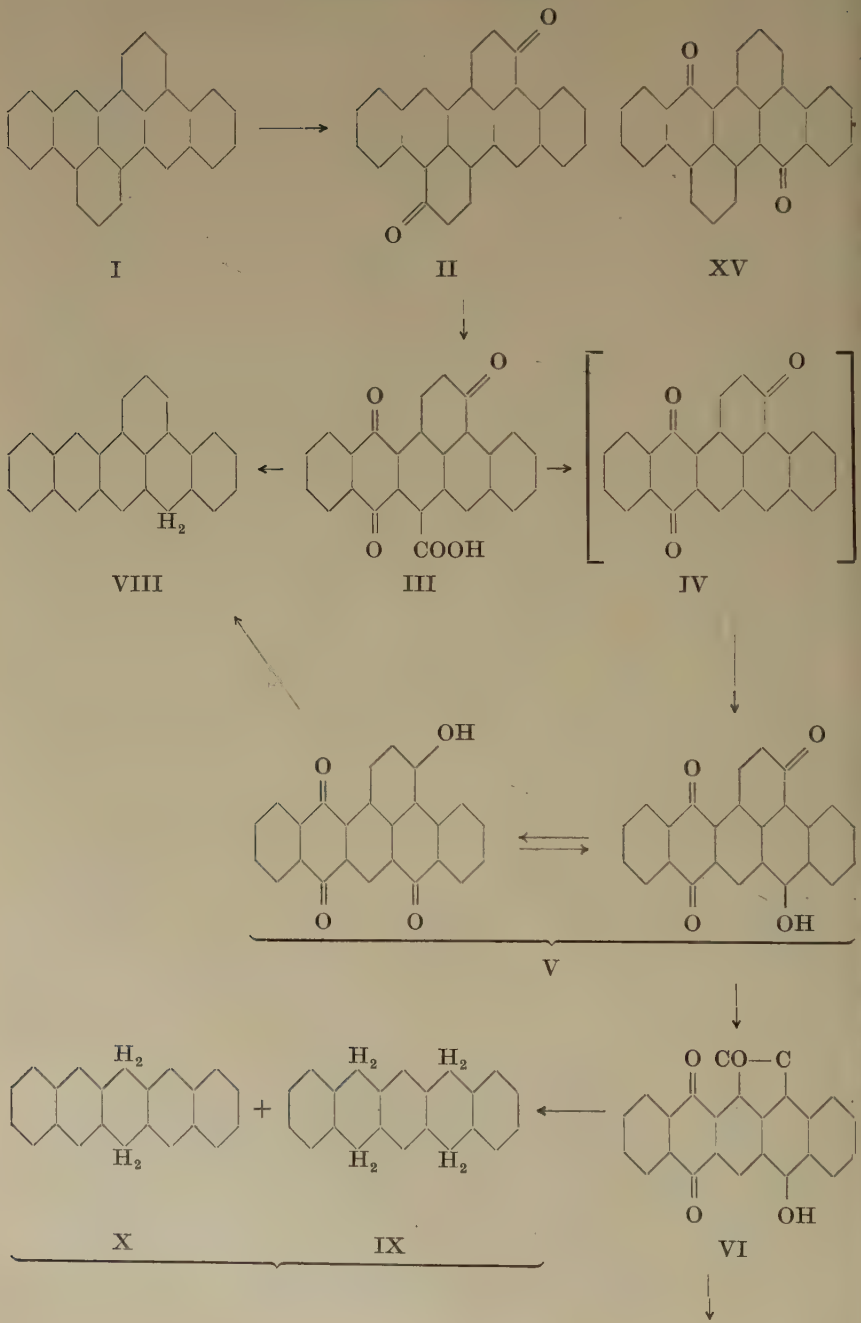
2,3,8,9-Dibenzperylen (I)

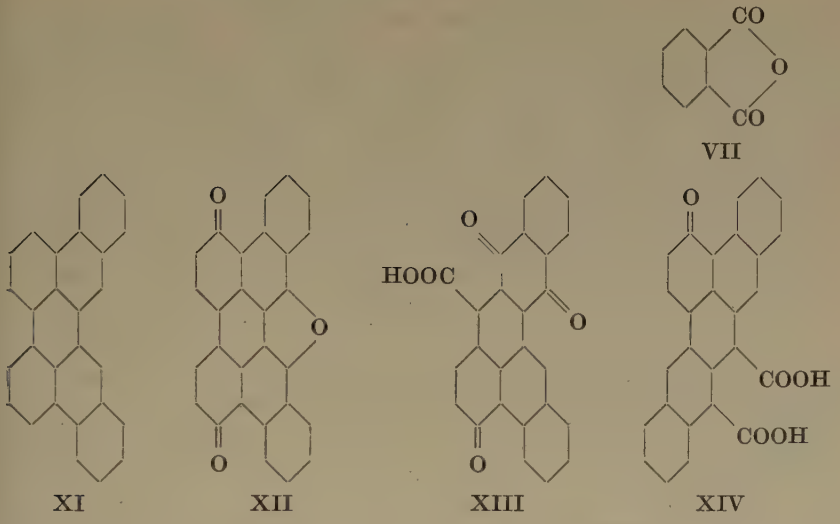
(5,6,12,13-Dibenzpentacen)

wurde nach *Clar*[2] aus Phenanthren auf folgende Art gewonnen: 14 g Phenanthren, 100 ccm getrocknetes Benzol und 4 ccm Brom werden mit 20 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach Aufhören der anfänglich starken HBr-Entwicklung wurde langsam zum Sieden erhitzt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, der gepulverte rotbraune

[8] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, S. 121. München: Verlag J. F. Bergmann. 1931.

Formelübersicht.





Rückstand (18 g) mit 60 ccm Benzol kalt extrahiert und das Nichtgelöste mit Benzol gewaschen. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt (1,6 g) im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 360° und kristallisiert aus siedendem Nitrobenzol um. Ausbeute zirka 5% des angewandten Phenanthrens. Goldgelbe Nadeln, Schmp. 347 bis 348° (unkorr.; nach *Clar* 343° unkorr.).

Oxydation des 2,3,8,9-Dibenzperylens mit Chromsäure in Eisessig[1, 2].

0,5 g fein gepulvertes Dibenzperylen werden mit wenig Eisessig zu einer Paste angerieben, dann in 30 ccm Eisessig suspendiert und in die zum Sieden erhitzte Suspension im Laufe 1 Std. eine Lösung von 1,3 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig zutropfen gelassen. Nach weiterem 3stündigem Kochen filtriert man heiß und reinigt den Rückstand, der aus dem Chinon II besteht, durch Umküpen und Umkristallisieren aus Nitrobenzol. Braune glänzende Nadeln, Schmp. 377 bis 378° (unkorr.; unsere frühere Angabe 367°).

Zur Isolierung der übrigen von uns gefaßten Oxydationsprodukte verdünnt man die beim Chinon abfallende Eisessigmutterlauge mit Wasser, erhitzt zum Sieden und saugt ab. Der rotbraune Niederschlag (0,25 g) enthält die Verbindungen III, V, VI und VII. Er wird zunächst mit heißem Wasser gewaschen und noch feucht mit etwa der 50fachen Menge 2%iger NaOH behandelt. Die dunkle Lösung wird am Wasserbad erwärmt, heiß filtriert und der Rückstand mit heißer 2%iger NaOH so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos durchläuft. Das Filtrat (A) enthält das Lakton VI, der Rückstand (B) die Abbausäure III und das Oxychinon V. Phthalsäure ist in beiden Teilen vorhanden.

Isolierung des 5,14-Dioxypentacen-7,12-chinon-6,5-carbonsäurelaktons (VI).

Zur Isolierung von VI wird das oben beschriebene dunkle Filtrat (A) mit verd. HCl angesäuert, der braune voluminöse Niederschlag nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: bei Aufarbeitung eines Oxydationsproduktes von 20 g Kohlenwasserstoff I

zirka 0,5 g. Dieses Produkt wird fein gepulvert, mit wenig 10%iger wäßr. Na_2CO_3-Lösung verrieben, dann in etwa 60 bis 70 ccm 10%iger Na_2CO_3-Lösung suspendiert, auf dem Wasserbad erwärmt, mit der $1^1/_2$fachen Menge heißem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten filtriert und mit kalter verd. Sodalösung bis zum farblosen Durchlaufen gewaschen. Dann wird das Vorlagegefäß gewechselt und nun mit kaltem Wasser so lange gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit tief violettblau gefärbt ist. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern das Lakton VI als grünstichig braune Fällung, die im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom bei 360° sublimiert wird. Das aus dunklen Nadeln bestehende Sublimat wird aus siedendem Xylol umkristallisiert. Braune, in der Durchsicht gelbe, häufig zu astförmigen Gebilden verzweigte Nadeln. Schmp.: 396 bis 398°, ab 250° sublimieren. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit orangebrauner Farbe, in Xylol rötlich orangefarben ohne Fluoreszenz. In wäßr. Sodalösung sind sie zwar nicht löslich, bilden aber ein Natriumsalz, das in reinem Wasser mit tief violettblauer Farbe in Lösung geht. Offenbar ist an dieser Salzbildung nur das Hydroxyl beteiligt. In wäßr. Natronlauge erfolgt schon in der Kälte Auflösung mit stärker violettstichig blauer Farbe, offenbar unter Aufsprengung des Laktonringes. In Ammoniak löst sich die Substanz mit violettstichig roter Farbe und gibt auf Zusatz von Hydrosulfit eine grüne Küpe. In natronalkalischer Lösung entsteht auf Zusatz von Küpensalz eine blaugrüne Küpe, die bei längerem Kochen und einem Überschuß an Hydrosulfit in violett übergeht. Beim Schütteln mit Luft wird die Flüssigkeit über blaugrün blau, schließlich scheiden sich violette Flocken ab. Zur Analyse wurde ein sublimiertes und 2mal aus Xylol umkristallisiertes Präparat verwendet.

$C_{23}H_{10}O_5$ (366,31). Ber. C 75,41, H 2,75. Gef. C 75,41, H 3,05.

Zinkstaubdestillation des Laktons VI.

Etwa 3 mg der analysenreinen Verbindung VI wurden nach dem von *F. Emich*[8] beschriebenen Verfahren einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in der zugeschmolzenen Kapillare 2mal aus Benzol umkristallisiert und so in kurzen, spießigen, blaßgelben Nadeln und Nadelbüscheln erhalten. Die Lösung in Benzol fluoresziert blau. Die Kristalle lösen sich in konz. Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen zunächst braungelb, bei weiterem Erhitzen wird die Lösung olivgrün. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färben sich unter beginnendem Schmelzen die gelblichweißen Kristalle ab 240° rosa, bei 260° ergeben sie eine klare, rosa gefärbte Schmelze. Diesen Eigenschaften nach ist das Präparat identisch mit dem von *E. Philippi*[6] beschriebenen Kohlenwasserstoffgemisch.

5,6-Benzpentacen-1'-on-7,12-chinon-13-carbonsäure (III)[1].

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird der oben bezeichnete Rückstand (B) in der Hülse mit siedendem Wasser extrahiert. Beim Erkalten der dunkelbraunroten Lösung fällt das Natriumsalz der Säure in feinen gelben Nädelchen aus. Die Reinigung erfolgt nach den schon früher mitgeteilten Angaben. Ziegelrote Blättchen mit dem Schmp. 297° (unkorr.).

$C_{26}H_{12}O_5$ (404,35). Ber. C 77,23, H 2,99. Gef. C 77,42, H 3,15.

Naphtho-2′,3′ : 2,3-benzanthren (VIII).

Eine Mischung von 0,2 g Säure III mit 10 g Zinkstaub wurde in der üblichen Art im Wasserstoffstrom einer Zinkstaubdestillation unterworfen. Das zunächst gelbbraune ölige Destillat erstarrt in kurzer Zeit und wurde durch Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol (1 : 2) gereinigt. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 204 bis 205° (unkorr.). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure rotbraun mit kirschroter Fluoreszenz, ist in Alkohol schwer, in Benzol hingegen leicht löslich und gibt ein in rotbraunen Nadeln kristallisierendes Pikrat. Die Lösungen in organischen Mitteln fluoreszieren blau.

$C_{25}H_{16}$ (316,38). Ber. C 94,90, H 5,10. Gef. C 95,07, H 5,22.

Gef. MG: 310,6 (Mittel aus 5 Bestimmungen nach *Rast* in Campher).

?-Oxy-5,6-benzpentacen-14-on-7,12-chinon (V).

Der beim vorhergehenden Versuch bei der Extraktion des Rückstandes (A) mit siedendem Wasser in der Hülse verbleibende Rest besteht vorwiegend aus dem Natronsalz des Oxychinons V und geringen Mengen des Ausgangskohlenwasserstoffes. Man zerlegt durch Kochen mit verd. HCl und sublimiert im Vak. der Wasserstrahlpumpe im CO_2-Strom bei 360°. Bei tieferen Temperaturen (etwa 150 bis 200°) setzen sich an den kalten Stellen des Sublimationsrohres glänzende weiße Nadeln ab, die durch Schmp. und Mischschmp. als Phthalsäureanhydrid erkannt werden konnten. Die bei 360° in dunklen Nadeln sublimierende Oxyverbindung V wird zunächst durch Umküpen vom Kohlenwasserstoff getrennt und das aus der filtrierten Küpe beim Ausblasen sich abscheidende Natriumsalz mit verd. HCl zerlegt. Zur Reinigung kristallisiert man mehrfach aus siedendem Xylol, dem man wenig Eisessig zusetzt, um. Je nach der Konzentration und der Geschwindigkeit des Abkühlens erhält man die Verbindung in zwei verschiedenen Kristallformen. Aus konz. Lösung scheidet sich das Oxychinon bei raschem Abkühlen in gelben Nadeln und Nadelbüscheln ab, deren unscharfer Schmp. bei 316 bis 320° liegt. Aus verd. Xylollösung erhält man bei langsamem Abkühlen prachtvolle rote, sechseckige Stäbchen, die bei 303° (unkorr.) schmelzen. Beide Formen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe und küpen violett; beim Schütteln der Küpe mit Luft scheidet sich ein schwarzblaues Natriumsalz aus, welches beim Ansäuern rote Flocken gibt. In Xylol, Pyridin und Nitrobenzol ist die Substanz gut löslich; die Lösungen haben orangerote Farbe und fluoreszieren nicht.

$C_{25}H_{12}O_4$ (376,34). Ber. C 79,78, H 3,21. Gef. C 79,90, H 3,25.

Bei der Zinkstaubdestillation liefert das Oxychinon einen Kohlenwasserstoff, der sich durch Schmp. und Mischschmp. mit jenem (VIII) bei der Zinkstaubdestillation der Abbausäure III erhaltenen identisch erwies.

Durch Oxydation des Oxychinons V nach Angaben von *R. Scholl*[9] konnte das Lakton VI erhalten werden. Man löst 50 mg der reinen Verbindung in wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure, fällt durch Zufügen von 1,5 ccm Eisessig amorph aus und oxydiert durch Zusatz einer Lösung von 0,3 g Chromsäure in 3 ccm Eisessig und 50 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Oxydationsprodukt wird durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden und auf die früher angegebene Art gereinigt. An seinen Eigenschaften wurde es als Lakton VI erkannt.

[9] *R. Scholl* und *Chr. Seer*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 158 (1912).

Über einige Kondensationsreaktionen des Glyoxals.

Von

A. Chwala und W. Bartek.

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 2. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950).

Seitdem in USA Glyoxal durch Dampfphasenoxydation von Äthylenglykol industriell hergestellt wird, ist es eine verhältnismäßig wohlfeile Verbindung geworden. Bei der bisherigen Dürftigkeit der Glyoxalchemie schien es nicht uninteressant, das Verhalten des Glyoxals gegenüber einigen Typen von reaktionsfreudigen Partnern zu studieren.

So ist über die Kondensation des Glyoxals mit Phenol in der bisher zugänglichen Literatur nichts bekannt. Versucht man diese beiden Stoffe durch verd. Mineralsäuren (Salz-, Schwefelsäure), allenfalls unter Zusatz von Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen miteinander umzusetzen, so erhält man nur harzartige Produkte. Das gleiche Ergebnis erzielt man auch mit konz. Schwefelsäure in 80%iger Essigsäure. Kühlt man während der Umsetzung auf — 2° C, so kann man dem gebildeten Harz durch Auskochen mit Wasser kleine Mengen einer kristallisierten Substanz entziehen, die sich als Tetra-(oxyphenyl)-äthan $(HOC_6H_4)_2CH—CH(C_6H_4OH)_2$ vom Schmp. 290° C (u. Zers.) erwies. Ihr Tetraacetylderivat schmilzt bei 284° unter Verfärbung.

Bei Anwendung milder Reaktionsbedingungen blieb ein Teil der Reaktionspartner Glyoxal bzw. Phenol unverändert.

Während bekanntlich Formaldehyd mit Phenol in Anwesenheit schwach basischer Mittel, wie Zinkoxyd, zu Phenolalkoholen kondensiert, wirkte Glyoxal dagegen auf Phenol in Anwesenheit von Zinkoxyd überhaupt nicht ein. Die Anwendung stärkerer basischer Kondensationsmittel, wie Natronlauge, verbietet sich wegen der Alkaliempfindlichkeit des Glyoxals.

Eingehender in der Literatur studiert sind die Umsetzungen von Glyoxal mit aromatischen und aliphatischen Aminen. Man erhält je

nach den Reaktionsbedingungen und der Art des Amins *Schiff*sche Basen[1], Derivate des Glykolamids[2] oder Indolderivate[3].

Eigene Versuche, bei denen Glyoxal in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Anilin oder metasubstituierten Derivaten desselben, wie m-Toluidin, m-Anisidin, m-Aminophenol, m-Phenylendiamin, m-Aminodimethylanilin, kondensiert wurden, ergaben nur Harze oder dunkelbraune unlösliche Stoffe. Das gleiche Resultat erhält man, wenn Glyoxal-Natriumbisulfit in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur mit den genannten Aminen umgesetzt wurde.

Anders war es, wenn die zur Aminogruppe parastständige Stelle besetzt war. So ergab p-Anisidin mit Glyoxal in wäßrigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sofort in guter Ausbeute die *Schiff*sche Base $CH_3OC_6H_4N{=}CH{-}CH{=}NC_6H_4OCH_3$, die in gelben Nadeln vom Schmp. 159° kristallisierte.

Wird dagegen das Gemisch von p-Anisidin mit Glyoxal-Natriumbisulfit 22 Stdn. in verd. Alkohol erhitzt, erhält man p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid als farblose Kristallmasse, die bei 130° schmilzt: $CH_3OC_6H_4NHCH_2CONHC_6H_4OCH_3$.

Der von *O. Hinsberg*[3] mit Naphthylaminen und Glyoxal-Natriumbisulfit durchgeführte Ringschluß zu Naphthindolsulfosäuren ließ sich in den untersuchten Fällen nicht durchführen; vielmehr entstanden auch bei metasubstituierten aromatischen Aminen, bei denen man wegen dieser Substitution einen erleichterten Ringschluß vermuten könnte, nur dunkle, harzige Körper.

Zum Schluß wurden noch einige Kondensationsversuche von Glyoxal mit Acetaldehyd in Anwesenheit von Piperidinacetat als Kondensationsmittel[4] oder von Salzsäure durchgeführt. In allen Fällen entstanden — sofern die Reaktion nicht überhaupt ausblieb — dunkle Harze, aus denen sich keine definierbaren Substanzen isolieren ließen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den mehr abtastend zu wertenden Kondensationsversuchen des Glyoxals mit verschiedenen Reaktionspartnern in einigen Fällen zwar definierte Umsetzungsprodukte erhalten wurden; in der Mehrzahl der Fälle trat aber Harzbildung ein, bei milden Bedingungen fand keine oder nur geringfügige Kondensation statt. Es wurden fast ausschließlich saure Kondensationsmittel verwendet.

---

[1] *H. Peckmann* und *W. Schmitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 294 (1898).

[2] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2545 (1892); **27**, 3253 (1894). — *K. Maurer* und *Z. Woltersdorf*, Chem. Zbl. **1939 I**, 3536.

[3] *O. Hinsberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1368 (1908).

[4] *R. Kuhn*, Angew. Chem. **50**, 703 (1937).

Experimenteller Teil.

Glyoxal und Phenol.

20 g Glyoxalsulfat (1 Mol) und 40 g (4 Mol) Phenol wurden in 100 ccm 80%iger Essigsäure gelöst, das Gemisch in einer Kältemischung auf — 10° gekühlt und dann 60 ccm Schwefelsäure im Laufe von 20 Min. unter Rühren zutropfen gelassen. Die Temp. stieg während der Reaktion auf — 2°. Beim Eingießen des rotgefärbten Gemisches in Eiswasser ballte sich der entstehende Niederschlag beim Rühren zu einem zähen, blaßrosa gefärbten Harzklumpen zusammen. Das erhaltene Harz wurde von der wäßr. Lösung durch Abgießen derselben getrennt und mit Wasserdampf behandelt. In siedendem Wasser schmilzt das Harz und die rosa Farbe verschwindet. Nach 10 Min. Behandeln mit Wasserdampf oder auch nur Auskochen mit Wasser erstarrte das ursprüngliche zähe Harz beim Abkühlen zu einem farblosen, harten und spröden Produkt. Nach der Behandlung mit Wasserdampf wurde das Harz aus dem heißen Wasser entfernt, nochmals mit Wasser ausgekocht und im Vak. getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g. Die vereinigten wäßr. Lösungen wurden mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und gekühlt, wobei 0,5 g eines rein weißen Produktes auskristallisierten.

Das Harz, aus dem durch Auskochen mit Wasser kein kristallines Produkt mehr abgetrennt werden kann, ist leicht löslich in Alkohol, NaOH und Äther und unlöslich in Benzol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in ein Acetylderivat über, das aus Alkohol umgelöst werden kann, da es in diesem in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich ist. Die einzelnen Teilchen der Substanz erscheinen dann unter dem Mikroskop als kleine kugelige Körper. Sie schmilzt zwischen 140 und 145° zu einer klaren Flüssigkeit. Das Harz selbst erweicht um 100°, die Erweichungstemp. kann aber durch längeres Erhitzen erhöht werden.

Das aus Wasser umkristallisierbare Produkt erwies sich als *Tetra-(oxyphenyl)-äthan*. Es ist schwefelfrei, also keine durch Nebenreaktionen entstandene Sulfosäure, löst sich in Natronlauge, aber nicht in Sodalösung, ist also ein Phenolderivat und wird als solches aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt. Die Substanz schmilzt u. Zers. bei 290°, ist löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser und schwer löslich in Benzol und Chloroform. Beim Stehen an der Luft färbt sich das Produkt allmählich rosa. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen der entstandenen Lösung mit Wasser wurde ein rein weißes Acetylderivat erhalten, welches sich an der Luft nicht mehr verfärbte. Die Verbindung ist in Chloroform leicht löslich und in Alkohol, Äther und NaOH unlöslich. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Auskochen mit Alkohol, 2maliges Auflösen in Chloroform und Fällen daraus mit Äther. Es schmilzt bei 284° unter Verfärbung. Beide Produkte lösen sich in Schwefelsäure mit roter Farbe.

Analyse des Acetylproduktes:

$C_{34}H_{30}O_8$. Ber. C 72,05, H 5,34, CH_3CO_2H 42,4.

Gef. C 71,96, H 5,39, CH_3CO_2H 42,6.

Zur Bestimmung der Essigsäure war die Substanz mit n/10 alkohol. KOH durch 45 Min. langes Kochen verseift und die unverbrauchte Lauge unter Berücksichtigung der Blindprobe mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert worden.

Glyoxal und p-Anisidin.

Das bei diesem Versuch verwendete p-Anisidin wurde durch Umkristallisieren eines techn. Produktes aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle hergestellt und schmolz bei 56,5°.

5 g (1 Mol) Glyoxalsulfat und 12,5 g Natriumacetat wurden in 125 ccm Wasser gelöst und zu der erkalteten Lösung 5,6 g p-Anisidin (3 Mol) in 40 ccm Alkohol gegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach 12stünd. Stehen filtriert wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde die Substanz in Form gelber Nadeln vom Schmp. 159° erhalten. Die Ausbeute betrug 5,2 g, das sind für die entsprechende *Schiff*sche Base berechnet 85% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71,61, H 6,02, N 10,45. Gef. C 71,59, H 5,91, N 10,43.

Wird die Reaktion in sodaalkalischer Lösung ausgeführt, so erhält man vorerst ein farbloses Produkt, welches sich beim Lagern gelb färbt. Beim Versuch, die farblose Substanz aus Alkohol umzukristallisieren, färbt sich die Lösung ebenfalls gelb und beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus, die mit der oben beschriebenen *Schiff*schen Base identisch sind (Schmp. 158,5°, Mischschmp. 158,5°).

Anders verläuft die Kondensation von Glyoxal mit p-Anisidin in wäßr. Alkohol bei längerem Erhitzen.

4,3 g p-Anisidin wurden mit 10 g Glyoxal-Natriumsulfit 22 Stdn. in 50 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierten 2,1 g p-Anisidinoessigsäure-p-anisidid aus. Das Produkt ist farblos, in Wasser unlöslich und in heißem Alkohol und Benzol löslich. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol schmolz es konstant bei 130°.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 67,1, H 6,34, N 9,79. Gef. C 66,97, H 6,28, N 9,76.

Durch Kochen von 0,4 g des Produktes während 3 Stdn. mit n/1 alkohol. KOH, Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes in stark verd. HCl wurden ungefähr 0,15 g ungelöste p-Anisidinoessigsäure erhalten. Diese wird von *H. Vater*[5] als Produkt, das sich bei 200° ohne zu schmelzen zersetzt und in kaltem Wasser und Äther schwer löslich ist, beschrieben.

[5] J. prakt. Chem. (2) **29**, 294 (1884).

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

B. Die Bestimmung des Platins.

Von

E. Gagliardi und **R. Pietsch.**

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Als zweites Glied in der Reihe der Platinmetalle wurde Platin mit Thioformamid hinsichtlich seiner Fällbarkeit und analytischen Verwendung untersucht. Platin wird, wie angegeben, zwar meist als Platinsalmiak abgeschieden und in der Reihe der organischen Fällungsmittel steht mit Thionalid ein ausgezeichnetes Reagens zur Verfügung, doch hat sich die Methode der Abscheidung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit verschiedener Fremdionen vielfach nicht umgehen lassen. So fällt *Gilchrist*[1] Platin mit einem schnellen Strom von Schwefelwasserstoff in der Hitze aus einer Lösung, die 5 ml konz. Salzsäure je 100 ml Fällungsvolumen enthält. *Gaze*[2] nimmt die Fällung in Gegenwart von Mercurichlorid in der Lösung vor, um quantitative Fällung zu erreichen, da Platin oft hartnäckig in Lösung verbleibt. Auf die Schwierigkeiten einer quantitativen Fällung mittels Schwefelwasserstoffes weist schon *Claus*[3] hin und diese Beobachtung wird stets von neuem bestätigt. *Treadwell*[4] fällt hingegen aus mit Schwefelsäure angesäuerter, schwach salzsaurer Lösung durch H_2S in der Hitze. Auch *Brennecke*[5] weist darauf hin, daß die Fällung aus einer Chloridlösung durch H_2SO_4 günstig beeinflußt wird. Übereinstimmend wird jedoch angegeben, die Fällung müsse aus schwach saurer Lösung erfolgen.

---

[1] *R. Gilchrist* und *E. Wichers*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2570 (1935).

[2] *R. Gaze*, Chem. Zbl. **1913 I**, 464.

[3] *C. Claus*, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Festschrift, Universität Kasan, S. 39. Dorpat. 1854.

[4] *W. D. Treadwell*, Tabellen zur quantitativen Analyse, S. 94. 1947.

[5] *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 112. 1939.

Experimenteller Teil.

Lösungen: a) Thioformamid wurde in 10%iger wäßr. Lösung verwendet. b) Die für die Versuche bereitete Platinchlorwasserstoffsäurelösung wurde durch Auflösen von feinverteiltem Platin in Königswasser und mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure hergestellt.

Die Titerstellung erfolgte nach zwei Methoden. Einerseits wurde aus verdünnt schwefelsaurer Lösung elektrolytisch der Platingehalt der Lösung festgestellt (nach Angabe von *Treadwell*). Anderseits wird eine bestimmte Menge der Lösung vorsichtig eingedampft und zu Metall verglüht.

Fällung aus salzsaurer Lösung.

Es ergab sich, daß bei der Zugabe von Thioformamid zur salzsauren Platinlösung wohl rasch eine braune Fällung eintrat, die aber stets unvollständig war; die über dem Niederschlag befindliche Lösung war immer hellgelb bis hellbraun getrübt. Versuche, diese Trübung durch Filtration zu beseitigen, schlugen fehl. Ebenso war es nicht möglich, durch Zugabe von Ammonchlorid oder durch längeres Kochen diese Trübung zu entfernen. Dabei war es vollkommen gleichgültig, ob man das Thioformamid erst bei beginnendem Sieden zugab oder die bereits mit Thioformamid versetzte Lösung zum Sieden erhitzte. Beseitigen ließ sich jedoch dieser Übelstand durch Zugabe einer geringen Menge Filterschleim und kurzes nachfolgendes Kochen. Auf diese Weise war ein schnelles Absitzen des dunkelbraunen Niederschlages aus der oft violett erscheinenden überstehenden Lösung zu erreichen.

Jedoch zeigte sich bei der quantitativen Überprüfung der Fällungen eine Merkwürdigkeit gegenüber der Fällung von Palladium mit Thioformamid[6]. Während bei Pd eine bestimmte Menge 10%iger wäßr. Reagenslösung für die Fällung einer bestimmten Menge Pd aus verschieden saurer Lösung genügte, konnte dies bei Pt nicht beobachtet werden, zumindest nicht aus salzsaurer Lösung. Hier steigt die für eine bestimmte Menge Pt nötige Menge an Thioformamidlösung mit der Säurekonzentration an. Bei Zugabe von 1 ml der 10%igen wäßrigen Reagenslösung zu 40,75 mg Pt, die in 100 ml Fällungsvolumen enthalten waren, ergaben sich bei zunehmender Säurekonzentration folgende Resultate (Tabelle):

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,75	0,0
0,48	38,46	— 5,6
0,95	35,40	— 13,3

Man sieht also, daß bei einer Säurenormalität von 0,12 bereits 1 ml Reagenslösung für die Fällung von 40,75 mg Pt ausreicht.

Die pro 40,75 mg Pt zugegebene Menge Thioformamidlösung wurde bei zunehmender Säurekonzentration schrittweise erhöht, wobei sich zeigte, daß bei einer Säurenormalität von 3,76 bereits 6 ml Reagenslösung nötig sind, um 40,75 mg Pt quantitativ zu fällen. Daraus ergeben sich die für salzsaure Lösung günstigsten Arbeitsbedingungen:

Die Platinlösung wird zum Sieden erhitzt, bei starkem Blasenwerfen wird die Flamme entfernt und man läßt dann für je 40 mg Pt 6 ml der 10%igen Reagenslösung zufließen, ferner einige Milliliter einer Filterschleimsuspension, und setzt dann die Flamme wieder unter die Lösung. Dabei beginnt sich der Niederschlag rasch abzuscheiden, und die Filterschleimteilchen reißen beim nachfolgenden 10 Min. dauernden Kochen noch die

[6] *E. Gagliardi* und *R. Pietsch*, Mh. Chem. 82, 432 (1951).

letzten in der Lösung befindlichen Teilchen sicher an sich. Man läßt kurz absitzen und filtriert auf ein Weißbandfilter. Darnach wird 3mal mit kalter verd. Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° geglüht und das Metall gewogen.

Eine niedrigere Glühtemperatur ist nicht zu empfehlen, da sonst eine zu große Menge Schwefel von Platin zurückgehalten wird. Darauf verweist auch *Gilchrist*[1], nach dessen Angaben 250 mg Pt durchschnittlich 0,5 mg Schwefel zurückhalten. Es erwies sich daher eine möglichst hohe Glühtemperatur günstig, weil dadurch die zurückgehaltene Menge Schwefel in erträglichen Grenzen gehalten werden konnte. Auch das langsame Veraschen, möglichst über kleiner Bunsenflamme, ist wichtig, da durch die Geschwindigkeit der Veraschung die zurückgehaltene Menge Schwefel beeinflußt wird. Beim langsamen Veraschen gelingt es, die zurückgehaltene Menge Schwefel auf ein Minimum zu reduzieren.

Die bei verschiedenen Säurekonzentrationen vorgenommenen Fällungen von je 40,75 mg Pt nach der oben beschriebenen Arbeitsanweisung ergaben folgende Werte (Tabelle):

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,3	— 1,1
0,48	41,15	+ 1,0
0,95	40,77	+ 0,1
1,88	40,95	+ 0,5
3,76	40,72	— 0,1
7,50	40,19	— 1,4

Es zeigt sich also, daß bei dieser Arbeitsweise eine höhere Säurekonzentration vorzuziehen ist. Das bei ganz hoher Säurekonzentration auftretende starke Absinken des gefundenen Wertes ist darauf zurückzuführen, daß die zugegebene Menge Thioformamidlösung bei dieser Säurekonzentration nicht mehr zur Fällung ausreicht. Jedoch erscheint eine derart hohe Säurekonzentration ohnedies nicht günstig, anderseits würde eine noch höhere Menge Thioformamidlösung bei gleicher damit gefällter Menge Pt zu hohen Schwefelmengen führen, die dann — wie bereits ausgeführt — nur schwer zu entfernen sind.

Die unter gleichen Bedingungen durchgeführten orientierenden Fällungen mit H_2S zeigten jedoch, daß nur bei ganz niederer Säurekonzentration eine quantitative Fällung möglich ist. Auch bei langem Einleiten von H_2S konnte bei einer Säurekonzentration von über 1 n keine quantitative Fällung erreicht werden. Stets erscheint das Filtrat zuerst klar und farblos, wird jedoch bei längerem Stehen gelb und trübe und schließlich fällt Platin als Sulfid nach. Insofern also ist die Fällung mit Thioformamid der Fällung mit H_2S in salzsaurer Lösung überlegen, da so immerhin eine Fällung bis zu einer Säurekonzentration von fast 4 n möglich ist, während bei der H_2S-Fällung lediglich ganz schwach saure Lösungen benutzt werden können.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Auf den bei *Brennecke* angegebenen Hinweis näher eingehend, die Fällung des Pt als Sulfid werde durch Schwefelsäure begünstigt, wurde versucht, das Pt aus schwefelsaurer Lösung mit Thioformamid zu fällen.

Es zeigte sich, daß die auftretenden Niederschläge bedeutend besser fielen und besser filtrierbar waren. Die Farbe der Niederschläge war gleich dunkelbraun wie bei der Fällung aus salzsaurem Medium. Auch war die überstehende Lösung vollkommen klar. Es erübrigte sich also die Verwendung von Filterschleim, was zweifellos einen Vorteil bedeutet. Die überstehende Lösung erscheint ebenso wie bei der Fällung aus salzsaurer Lösung violett

gefärbt, was vermutlich auf eine ganz geringe Menge von in der Lösung vorhandenem kolloidem Sulfid zurückzuführen ist. Auch erfolgt die Fällung wieder schneller als aus salzsaurer Lösung. Ferner ist eine geringere Reagensmenge für die Fällung der gleichen Menge Platin nötig als in salzsaurer Lösung; diese Menge bleibt auch — wie bei der Fällung des Pd — mit zunehmender Säurekonzentration gleich. Dies bedeutet einen wesentlichen Vorteil hinsichtlich der geringeren Menge Schwefel, die in der Lösung vorhanden ist, abgesehen von der besseren Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Arbeitsmethode in schwefelsaurer Lösung. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt; bei starkem Blasenwerfen wird der Brenner entfernt, worauf für je 40 mg Pt zu der Lösung 3 ml des 10%igen Fällungsreagens zugesetzt werden. Die Flüssigkeit trübt sich rasch und wird dunkelbraun. Es wird nun so lange gekocht, bis der grobflockige Niederschlag ausfällt, was nach längstens 5 Min. eintritt. Dann wird kurz absitzen gelassen und auf Weißband- oder Blaubandfilter filtriert, 3mal mit verd. kalter Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° geglüht und das Metall ausgewogen.

Eine bei verschiedener Säurekonzentration durchgeführte Versuchsreihe ergab folgende Werte (Tabelle):

Normalität H_2SO_4	Gefunden mg	Fehler %
0,36	40,22	— 1,3
0,53	30,53	— 0,5
1,07	40,76	0,0
2,14	40,70	— 0,1
4,27	40,63	— 0,3
8,53	40,55	— 0,5

Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Lösungen enthielten wie bei den vorangehenden Reihen stets 40,75 mg Pt in 100 ml Fällungsvolumen.

Es zeigt sich, daß die Werte bei dieser Fällungsmethode in schwefelsaurer Lösung wesentlich besser liegen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden daher bei 1 bis 2 n-Säurekonzentration die besten Werte zu erhalten sein; doch kann auch, wenn nicht allzu große Genauigkeit gefordert wird, noch bis zu 5 n-Säurekonzentration gefällt werden, was Fehler bis zu 0,3% ergeben würde. Dies bedeutet gegenüber der Fällung aus salzsaurer Lösung einen wesentlichen Vorteil.

Fällung aus gemischt schwefelsalzsaurer Lösung.

Da sich aus den bisher gemachten Erfahrungen ergibt, daß Schwefelsäure für die Fällung des Pt als Sulfid vorteilhaft ist, war es naheliegend zu untersuchen, wie sich die Anwesenheit der Schwefelsäure in einer sonst salzsauren Lösung auf die Fällungsergebnisse auswirkt, da es zweifellos nicht immer möglich sein wird, die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung durchzuführen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der jeweils 2 ml Schwefelsäure der Dichte 1,670 und wechselnde Mengen von Salzsäure in einem Fällungsvolumen von 100 ml enthalten waren, in dem im übrigen wie bisher 40,75 mg Pt gelöst waren.

Diese Fällung zeigte dieselben Vorzüge wie die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung. Bei Zugabe der Reagenslösung zur siedenden Probelösung trübt sich diese sehr rasch dunkelbraun und nach ganz kurzem Kochen tritt bereits der grobflockige dunkelbraune Niederschlag auf, der sich rasch absetzt, wobei die überstehende Flüssigkeit klar ist. Auch hier ist ein Zusatz von Filterschleim nicht notwendig.

Fällungsvorschrift. Zur siedenden Lösung werden pro 40 mg Pt 3 ml 10%ige Thioformamidlösung zugegeben; dann wird kurz aufgekocht, bis

der Niederschlag grobflockig geworden ist. Nach kurzem Absetzenlassen filtriert man ihn auf Weißband- oder Blaubandfilter. Die wieder mit 40,75 mg ausgeführten Reihenversuche mit verschiedenen Konzentrationen an Gesamtsäure ergaben Folgendes (Tabelle):

Säurennormalität n	Gefunden mg	Fehler %
0,68	40,76	0,0
1,01	40,71	— 0,1
1,48	40,55	— 0,5
2,41	40,84	+ 0,2
4,29	40,77	+ 0,05
8,03	40,17	— 1,4

Es finden sich in dieser Reihe die Eigenschaften der Fällungsreihen in reiner Schwefelsäure und in reiner Salzsäure vereinigt. Zudem zeigt sich in diesem Falle, daß es hier auch bei ganz geringer Konzentration an Salzsäure möglich ist, eine quantitative Fällung durchzuführen, was in rein schwefelsaurer Lösung nicht zu beobachten war. Es scheinen sich in diesem Falle bei niederer Säurekonzentration die Störungen, die sich bei den Fällungen aus rein salzsaurer und rein schwefelsaurer Lösung ergeben, aufzuheben. Im ganzen betrachtet, ist die Fällung aus gemischt salz- und schwefelsaurer Lösung zumindest ebenso durchführbar, wie aus rein schwefelsaurer Lösung.

Um Vergleiche ziehen zu können, wurde unter vollkommen analogen Bedingungen mit H_2S gefällt. Die gleich wie bei der Fällung mit Thioformamid vorbereitete, gemischt schwefelsalzsaure Lösung wurde dauernd auf zirka 95° gehalten; während 45 Min. wurde ein rascher H_2S-Strom eingeleitet. Dann wurde der entstandene Niederschlag auf ein Blaubandfilter filtriert, 3mal mit Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht und bei 950° 20 Min. lang geglüht. Folgende Werte wurden erhalten (Tabelle):

Normalität an Gesamtsäure	Gefunden mg	Fehler %
0,77	40,75	0,0
1,01	40,83	+ 0,2
1,48	36,14	— 11,9
2,41	41,11	+ 0,9
4,29	40,49	— 0,6
8,03	41,69	+ 2,3

Es zeigt sich also, daß reproduzierbare Werte lediglich bei so niederer Säurekonzentration, wie sie sich bei 2 ml Schwefelsäure und bis zu 4 ml Salzsäure ergeben, zu erhalten sind. Auf diesen Umstand verweist schon *Wichers*[7] und er empfiehlt bei zu hoher Säurekonzentration ein Abstumpfen mit Natronlauge. Bie höheren Säurekonzentrationen als 1,0 n liegen die Werte vollkommen unterschiedlich und sind kaum reproduzierbar. Es ist also bei Säurekonzentrationen von über 1,0 n nicht möglich, Fällungsbedingungen mit H_2S anzugeben.

Nach den früher angegebenen Fällungsvorschriften wurde nunmehr eine Versuchsreihe durchgeführt, die verschiedene Mengen Pt in Lösungen enthielt, die schwefelsauer und gemischt schwefelsalzsauer waren. Als Säurenormalität wurde jeweils zirka 1,5 n gewählt; die Fällung mit Thioformamid erfolgte aus einer Lösung, die 2 ml konz. H_2SO_4 neben 10 ml konz. HCl in 100 ml Fällungsvolumen enthielt, und aus schwefelsaurer Lösung, in der 6 ml konz. H_2SO_4 im gleichen Fällungsvolumen enthalten waren. Folgende Resultate ergaben sich (Tabelle S. 661):

Da sich die beiden Methoden der Fällung weder in ihren praktischen Belangen noch in ihren gelieferten Werten wesentlich unterscheiden, sind beide Fällungsarten für die Bestimmung des Pt in gleicher Weise geeignet.

---

[7] *E. Wichers*, aus *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 200. 1939.

Angewendet mg	Schwefelsäure		Schwefel-Salzsäure	
	gefunden mg	Fehler %	gefunden mg	Fehler %
16,30	16,40	+ 0,6	16,31	+ 0,1
28,52	28,53	0,0	28,65	+ 0,4
57,05	57,05	0,0	56,87	— 0,3
69,27	69,15	— 0,2	69,15	— 0,2
81,50	81,76	+ 0,3	81,75	+ 0,3
97,80	97,82	0,0		

Zusammenfassung.

Es wird die Fällung und Bestimmung des Platins mit Thioformamidlösung beschrieben. Dabei ergaben sich in schwefelsaurem und gemischt schwefel-salzsaurem Medium günstigere Fällungsbedingungen als in rein salzsaurem. Der Vorteil des Fällungsmittels gegenüber H_2S liegt u. a. auch darin, daß bis zu einer Säurekonzentration von 4 bis 5 n gefällt werden kann. Beleganalysen bei verschiedenen Säurekonzentrationen und für verschiedene Mengen Platin liegen vor.

Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen I.

Von

R. Patzak und **L. Neugebauer.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die ersten orientierenden Untersuchungen über das polarographische Verhalten von Cumarin wurden am hiesigen Institut von *J. Wratil*[1]

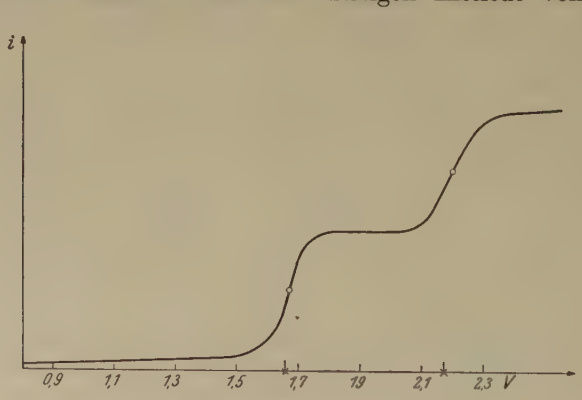


Abb. 1.

durchgeführt. Das von ihm in ungepufferter alkoholischer Tetraäthylammoniumbromidlösung bei einer Depolarisatorkonzentration von 10^{-3} molar erhaltene Polarogramm, aufgenommen mit einem *Heyrovsky-Shikata*-Polarographen (Modell 1939), zeigt Abb. 1. Es lassen sich mit Sicherheit zwei Stufen der Cumarinreduktion nachweisen, deren Halbstufenpotentiale mit — 1,66 V und — 2,16 V, bezogen auf die 1 n Kalomelelektrode, angegeben wurden.

---

[1] *J. Wratil*, Dissertation Univ. Wien (1948).

Um genauere Aussagen über die Art der vorliegenden Elektrodenreaktionen machen zu können, wurde von uns in Fortsetzung obiger Arbeit die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials und des Diffusionsstromes der ersten Cumarinstufe vom pH, der Temperatur und der Konzentration untersucht.

Die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials ist auf Grund seiner Lage nur von pH 5,00 aufwärts an genau bestimmbar, da sonst die Wasserstoffionen-Abscheidung stört. Tabelle 1 gibt die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der ersten Cumarinstufe wieder. Daraus ergibt sich eine pH-Unabhängigkeit des Halbstufenpotentials der ersten Cumarinstufe. Ebenso sind die von uns verwendeten Puffergemische ohne Einfluß auf den Wert des Potentials.

Tabelle 1.

pH	$E_{1/2}$	Puffers.	pH	$E_{1/2}$	Puffers.
5,00	— 1,53	Zitrat	8,30	— 1,55	Borat
6,10	— $1,53_5$	Phosphat	9,25	— 1,54	Borat
6,30	— 1,54	Zitrat	10,00	— 1,54	Borat
7,40	— 1,54	Phosphat	10,80	— 1,54	Borat

Eine Konzentrations- bzw. Temperaturabhängigkeit des Halbstufenpotentials besteht außerhalb der Fehlergrenzen unserer Versuchsanordnung nicht.

Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes zwischen 20 und 30° wurde mit 1,5% bestimmt.

Für die Anzahl der Elektronen, die bei der Elektrodenreaktion, welche der ersten Stufe zugrunde liegt, aufgenommen werden, ergab sich durch Auswertung der Stromspannungskurve nach *Stackelberg*[2] bei allen oben angeführten pH-Werten ein Wert von annähernd 1,0.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsstromes bei pH 6,30 und 18° ist, wie Abb. 2 zeigt, streng linear. Dadurch wird eine einfache polarographische Konzentrationsbestimmung von Cumarin ermöglicht, welche den bisherigen Verfahren (fraktionierte Extraktion mit kolorimetrischer Bestimmung nach Kupplung mit einem Diazoreagens[3], Wasserdampfdestillation und Titration mit Kaliumpermanganatlösung[4] und konduktometrische Titration[5]) vorzuziehen ist. Bei höheren Konzentrationen (größer als 0,002 mol.) tritt ein Maximum auf, welches jedoch

[2] *M. v. Stackelberg*, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

[3] *W. L. Roberts* und *K. P. Link*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 438 (1937).

[4] *I. J. Duncan* und *R. B. Dustman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 210 (1933).

[5] *K. Hrynakowsky* und *F. Modrzejewski*, Chem. Zbl. **1936 I**, 589.

durch die üblichen Maximadämpfer (Gelatine, $CaCl_2$) unterdrückt werden kann.

Mit steigenden pH-Werten (pH 9,00 bis 11,00) stellten wir an frisch bereiteten Untersuchungslösungen zunächst eine geringfügige Abnahme des Diffusionsstromes fest (Tabelle 2). Diese, die Fehlergrenzen überschreitende Abnahme des Diffusionsstromes deutete auf eine durch die höheren Alkalitäten verursachte Änderung des Lösungszustandes des Cumarins hin, die nur in einer Aufspaltung des Laktonringes bestehen konnte.

Tabelle 2.

pH:	6,35	9,30	10,20	$T = 18°$, $c = 1 \cdot 10^{-3}$ molar
i_d	2,75 μA	2,50 μA	2,12 μA	

In diesem Stadium unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von *Harle* und *Lyons*[6], die sich im Rahmen der polarographischen Reduk-

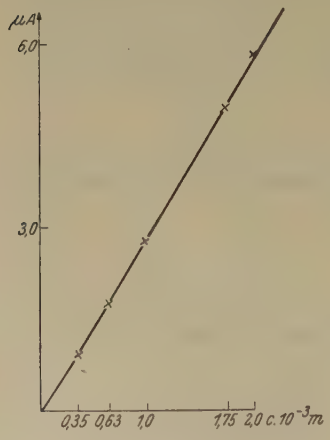


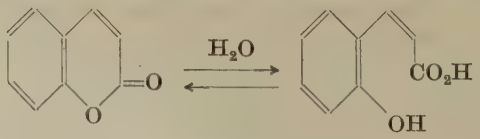
Abb. 2.

Tabelle 3.

pH	*Harle* und *Lyons*	Eigene Untersuchungen
6,50	1,60 μA	1,60 μA
9,50	0,96 μA	1,50 μA
10,20	0,30 μA	1,24 μA

Angegeben ist $i_d/c \cdot k°$.

tion von Heterozyklen ebenfalls mit dem polarographischen Verhalten von Cumarin befaßt. Mit Ausnahme der Werte des Diffusionsstromes in alkalischer Lösung (Tabelle 3) stimmen ihre Ergebnisse mit unseren Resultaten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Unstimmigkeit der pH-Abhängigkeit des Diffusionsstromes zwischen den eigenen und den Ergebnissen der australischen Autoren wird verständlich, wenn das auch von ihnen angeführte Gleichgewicht berücksichtigt wird.



(1)

In dem untersuchten Potentialbereich stellt nur die Laktonform die

[6] *A. J. Harle* und *L. E. Lyons*, J. chem. Soc. London **1950**, 1575.

reduzierbare Verbindung dar, während das Anion der Cumarinsäure bei diesem Potential nicht reduziert wird. Da eine endliche Einstellzeit des Gleichgewichtes (1) und eine pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen ist, wurde die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Aus den Werten folgt, daß das Gleichgewicht (1) sich nach längstens 48 Stdn. eingestellt hat. Die Endwerte der Tabelle 4 ergeben, in einem Diagramm gegen den pH-Wert aufgetragen, eine Kurve (Abb. 3), die mit der von *Harle* und *Lyons* angegebenen sehr gut übereinstimmt.

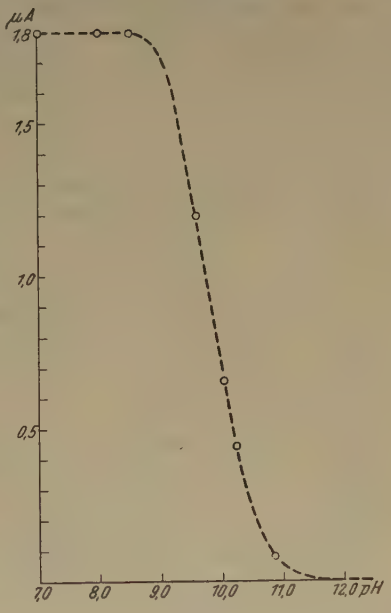


Abb. 3.

Versuche, die wir über die Stabilität alkalischer Cumarinlösungen anstellten, ergaben, wenn die Lösung im Dunkeln aufbewahrt wurde, die volle Reversibilität der Reaktion (1). Wird eine 8 Tage lang im Dunkeln aufbewahrte Cumarinlösung vom pH 12,5 auf pH 7,5 gebracht, dann ist keine polarographisch nachweisbare Änderung der ursprünglichen Cumarinkonzentration zu beobachten.

Wurden jedoch die alkalischen Cumarinlösungen dem Einfluß des Tageslichtes bzw. der Strahlung einer Hg-Dampflampe ($\lambda > 3400$ Å) ausgesetzt, so traten Veränderungen ein. Es konnte das Auftreten einer mit der Zeit intensiver werdenden grünen Fluoreszenz beobachtet werden. Außerdem ergab die nach Rücksäuerung angestellte polarographische Analyse in allen Fällen eine Abnahme der ursprünglichen Cumarin-

Tabelle 4.

pH	Zeit					
	0^h	2^h	5^h	24^h	48^h	72^h
6,3	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
9,6	1,70	1,60	1,50	1,35	1,20	1,19
10,0	—	—	—	0,84	0,66	0,63
10,2	1,50	1,08	0,74	0,66	0,45	0,45
10,8	—	—	—	0,15	0,09	0,09

Diffusionsstrom in μA bei $c = 0{,}63 \cdot 10^{-3}$ molar, $T = 18°$.

konzentration. Die folgende Tabelle 5 zeigt den Einfluß der Bestrahlungszeit bei verschiedenen pH-Werten und verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen auf die Abnahme der Cumarinkonzentration. Das Auftreten der grünen Fluoreszenz ließ die Entstehung von Cumarsäure als wahrscheinlich erscheinen.

Tabelle 5.

pH	Beleuchtung	Belichtungszeit	Konzentrationsverlust %
10,00	Starkes Tageslicht	24 Stdn.	20,0
12,50	Diffuses „	4 „	10,0
		12 „	20,0
		24 „	26,0
		45 „	40,0
12,50	Hg-Lampe	90 Min.	28.0

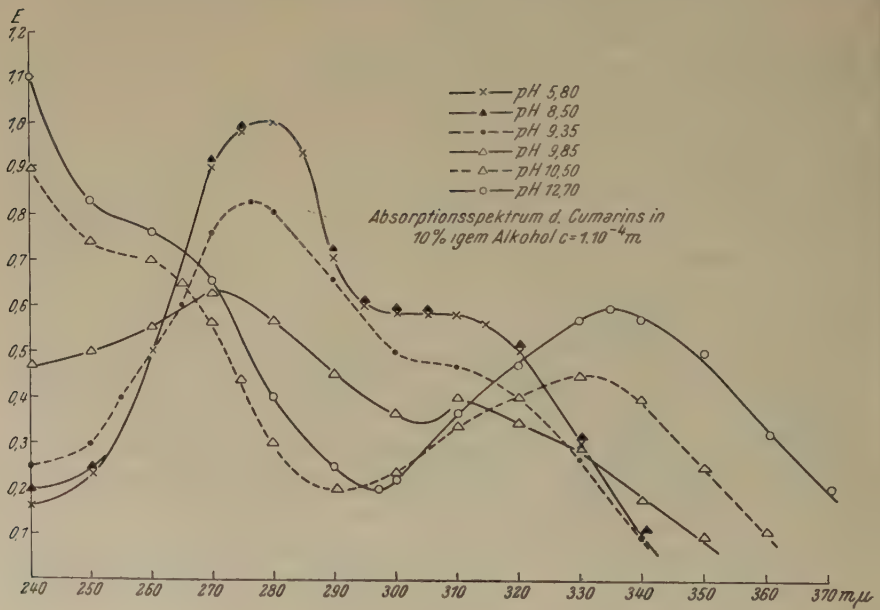


Abb. 4.

Wir versuchten die Änderung im Lösungszustande des Cumarins im alkalischen Bereich ohne und mit Belichtung durch Messung der UV-Absorption festzustellen. Die Änderungen, die das UV-Absorptionsspektrum des Cumarins in Lösungen verschiedener Wasserstoffionenaktivität (48 Stdn. im Dunkeln aufbewahrt) zeigt, sind aus Abb. 4 ersichtlich. Bis zu einem pH-Wert von ungefähr 8,5 beobachtet man die

Absorption des Cumarins. Dann nimmt seine Konzentration ab, wie aus dem Abbau des Maximums bei 2800 Å und der Ausbildung eines längerwelligen Maximums bei 3350 Å hervorgeht, das der Absorption des Cumarinsäureanions entsprechen dürfte. Die von uns erhaltenen Extinktionskurven stimmen mit jenen von *Harle* und *Lyons* gut überein.

Das Absorptionsspektrum der Cumarsäure bei verschiedenen pH-Werten ist aus Abb. 5 zu entnehmen. Es ergibt sich bei einem Vergleich

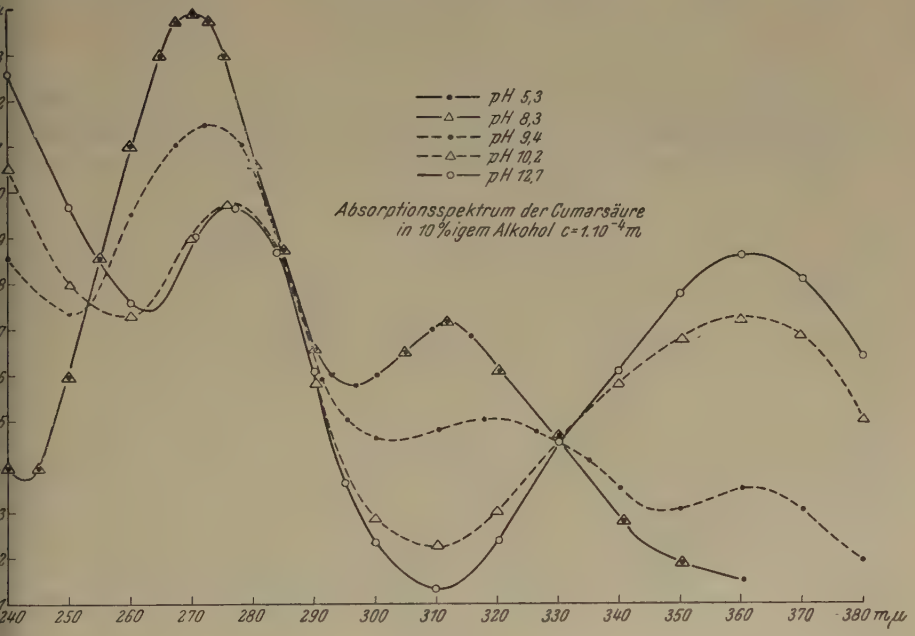


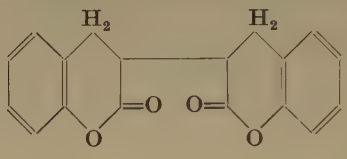
Abb. 5.

der Extinktionskurven des Cumarins und der Cumarsäure bei gleichem pH, z. B. 12,50, ein charakteristischer Unterschied. Die Cumarsäure zeigt bei 2750 Å und 3600 Å zwei Maxima. Das erstere fehlt im Spektrum des Cumarins völlig, das zweite erscheint zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Das Spektrum einer alkalisch gemachten und belichteten Cumarinlösung zeigt nach Rückansäuerung eine geänderte Extinktionskurve (berechnet auf gleiche Volumsverhältnisse), welche auf die Umwandlung eines Teiles der Cumarinmenge in Cumarsäure schließen läßt (Abb. 6).

Die Bildung von Cumarsäure in alkalischen belichteten Cumarinlösungen ließ sich auch präparativ beweisen. Ihre Menge entsprach in allen Fällen quantitativ dem polarographisch festgestellten Verlust an Cumarin.

Um die bei der Elektrodenreaktion entstehenden Endprodukte zu isolieren, wurde die präparative Reduktion von Cumarin bei konstantem Kathodenpotential (— 1,8 V) in einer ähnlichen Apparatur durchgeführt, wie sie von *Pasternak*[7] beschrieben wurde. Wir isolierten aus



I

dem Reduktionsprodukt zwei Substanzen vom Schmp. 283 bis 285° (Zers.) und 254 bis 256° (Zers.), die sich mit den beiden isomeren α- und β-Tetrahydrodicumarinen als identisch erwiesen, welche *Fries* und

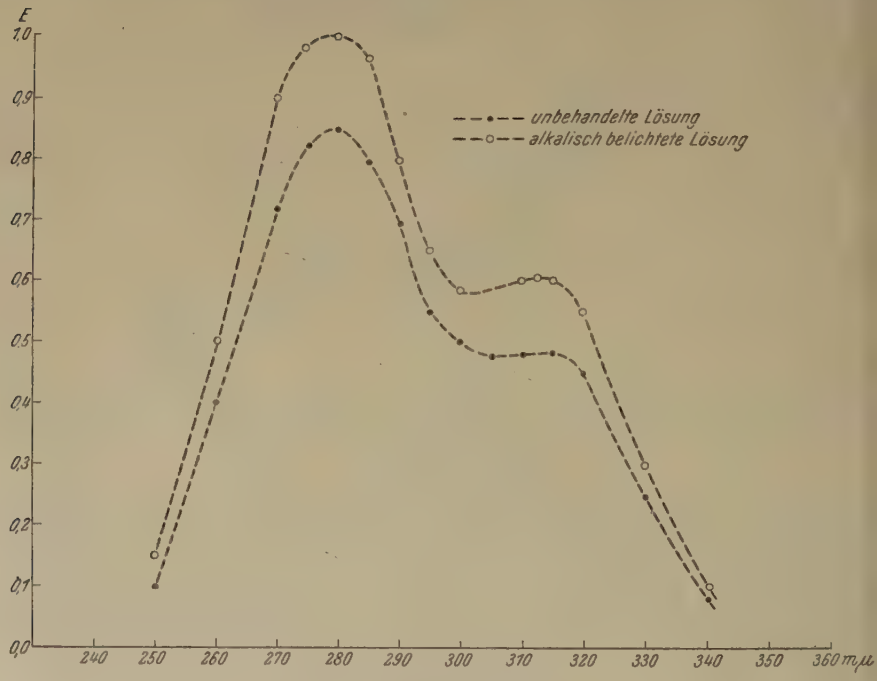


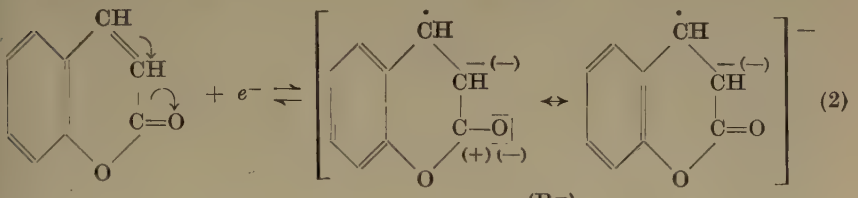
Abb. 6.

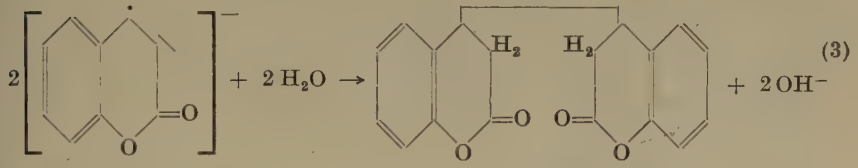
Fickewirth[8] durch alkalische Zinkstaubreduktion von Cumarin erhalten hatten. Die von diesen Autoren angegebene Formel I der beiden Isomeren ist unrichtig, da eine Verbindung dieser Konstitution, dargestellt von

[7] *R. Pasternak*, Helv. chim. Acta **31**, 753 (1948).
[8] *K. Fries* und *G. Fickewirth*, Liebigs Ann. Chem. **362**, 30 (1908).

Wessely und *Plaichinger*[9] durch Kondensation von Salicylaldehyd und Bernsteinsäure und nachfolgender Hydrierung, einen Schmp. von 228° zeigt und mit keiner der beiden isomeren Tetrahydrodicumarine identisch ist. Über den Beweis der Struktur der von uns erhaltenen Verbindungen im Sinne der Formel II wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Faßt man die bisher gewonnenen Ergebnisse zusammen, so läßt sich folgendes Schema für die Elektrodenvorgänge in Betracht ziehen:





Der erste Schritt wäre demnach die reversible Aufnahme eines Elektrons, wodurch das Radikal R^- gebildet wird, aus welchem durch irreversible Dimerisation und Reaktion mit Wassermolekülen die isomeren Tetrahydrodicumarine (II) gebildet werden. Ein näherer Einblick in die Elektrodenreaktionen ließe sich durch die Verwendung von oszillographischen Untersuchungsmethoden gewinnen.

Experimenteller Teil.

Polarographische Messungen.

Unsere Messungen wurden mit einem *Sargent*-Polarographen, Modell XXI, einem Tintenschreibergerät, durchgeführt. Die Kontrolle der Potentiale erfolgte mit einem Ultraionographen der Fa. *Lautenschläger*. Mit dem gleichen Gerät wurden auch die pH-Messungen durchgeführt, welche sich auf die meßfertigen Lösungen beziehen. Die Untersuchungszelle des Polarographen bestand aus einer ges. Kalomelelektrode als Anode, die über eine Salzbrücke mit der eigentlichen Meßzelle in Verbindung stand. In letztere tauchte die Tropfelektrode mit einer Kapillarkonstanten von 1,90 ($m^{2/3}\,t^{1/6}$) bei — 1,70 V und 25°. Die Tropfzeit bei — 1,70 V betrug 2,54 sec. und m = 2,10 mg/sec. Als Puffergemische wurden die Zitrat-, Borat- bzw. Phosphatpuffer nach *Sörensen* verwendet, jedoch enthielten sie an Stelle von Na^+-Ionen Li^+-Ionen. Die 40-ml-Untersuchungslösung setzte sich

[9] *F. v. Wessely* und *I. Plaichinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 971 (1942).

wie folgt zusammen: 10 ml Cumarinstammlösung in reinem Alkohol, 2 ml LiCl-Lösung (2 n) als Zusatzelektrolyt und 28 ml Pufferlösung. Der Widerstand der Meßzelle wurde mit einem Philoskop zu annähernd 3 Kiloohm bestimmt.

Präparative Reduktion.

Die präparative Elektroreduktion wurde in einer Apparatur, ähnlich der von *Pasternak*[7], durchgeführt, welche durch Einbau einer pH-Regeleinrichtung auch für die Reduktion von Mengen bis zu 1 g verwendet werden konnte. Die Reduktion größerer Mengen (30 bis 50 g) ließ sich in einer Apparatur mit 1,5 l Fassungsvermögen, welche mit der gleichen pH-Regeleinrichtung versehen war, ebenfalls mit fast quantitativer Ausbeute durchführen. Das Kathodenpotential betrug in allen Fällen — 1,80 V.

1,00 g Cumarin, gelöst in 50 ml Alkohol und 100 ml Zitratpuffer(pH = 6,00, enthaltend 1 g KCl), wurde bei — 1,8 V unter Konstanthaltung dieses pH-Wertes bis zur Erreichung des vorher bestimmten Reststromes reduziert. Das ausgefallene Rohprodukt wog 0,95 g und ließ sich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Essigsäureäthylester in 2 Verbindungen vom Schmp. 283 bis 285° (Zers.) (20%) und vom Schmp. 254 bis 256° (Zers.) (40%) trennen, welche sich mit den beiden Tetrahydrodicumarinen nach *Fries* und *Fickewirth*[8] durch Mischschmelzpunktsprobe als identisch erwiesen.

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrographen unter Verwendung der gleichen Pufferlösungen aufgenommen.

Isolierung der Cumarsäure aus alkalischen belichteten Cumarinlösungen.

251 mg Cumarin wurden in 20 ml Alkohol gelöst und mit 300 ml n/10-LiOH-Lösung versetzt. Die Lösung wurde in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas 90 Min. dem Lichte einer Quarzlampe „Hanau" (Gleichstromkippbrenner 220 V, 3,5 A, Typ *Bach*) im Abstand von 30 cm ausgesetzt, wobei eine an Intensität zunehmende grüne Fluoreszenz auftrat. Nach Ansäuern mit Salzsäure wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther 12 Stdn. extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Entfernung des Alkohols im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Bikarbonatlösung mehrmals ausgeschüttelt, getrocknet und im Vak. der Äther verdampft. Rückstand: 181 mg Cumarin (72%), Schmp. 65 bis 67°. Die Bikarbonatlösung wurde nach Ansäuern und Sättigen mit NaCl 12 Stdn. mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und im Vak. eingedampft. Rückstand: 69 mg Cumarsäure (27,5%), Schmp. 205 bis 206°. Die Mischschmelzpunktsprobe ergab keine Depression.

In derselben Weise wurden die Versuche nach Tabelle 5 überprüft und stets die dem Cumarinverlust entsprechende Menge Cumarsäure gefunden.

Für die Anregung dieser Arbeit sowie für wertvolle Unterstützungen danken wir ergebenst dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*.

Über die Synthese von Peptiden des DL-Phenylalanins.

Von

F. Wessely, K. Schlögl und G. Korger.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

Für andere Arbeiten benötigten wir Peptide des DL-Phenylalanins. Da in der Literatur nur die Darstellung des Dipeptides[1] beschrieben war, haben wir eine Reihe von Verfahren für die Gewinnung der von uns gewünschten Peptide — es sollten auch höhere Peptide gewonnen werden — ausprobiert. Dabei war uns die Möglichkeit gegeben, einige Peptidsynthesen einer kritischen Prüfung im Hinblick auf unsere Aminosäure zu unterziehen. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

Da wir vom DL-Phenylalanin ausgingen, so ist schon bei der Bildung des Dipeptides mit der Entstehung von 2 Racematen zu rechnen, die natürlich nicht im Verhältnis 1 : 1 entstehen müssen. Vom Tripeptid mit seinen drei ungleichartig asymmetrischen C-Atomen ist die Bildung von 4 Racematen zu erwarten, wenn das eingesetzte Dipeptid ein Gemisch von 2 Racematen ist. Ist das Dipeptid aber sterisch einheitlich, so wäre mit der Entstehung von nur 2 Racematen zu rechnen. Die Verhältnisse liegen also recht kompliziert. Mit dem Nachweis der sterischen Einheitlichkeit der von uns erhaltenen Di- und Tripeptide konnten wir uns nicht befassen, da die entsprechenden Versuche viel mehr Material, als uns zur Verfügung stand, erfordert hätten.

Es liegen unseres Wissens noch keine Versuche über das papierchromatographische Verhalten von verschiedenen Racematen vor. Unsere Phenylalaninpeptide ließen sich mit den von uns angewendeten papierchromatographischen Methoden nicht aufspalten, was aber noch nicht als Beweis für ihre sterische Einheitlichkeit betrachtet werden kann.

---

[1] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3062 (1904).

[2] Dissertation Wien (1927).

Nach länger zurückliegenden Versuchen von *J. Mayer*[2], der das Dipeptid nach der Methode von *E. Fischer*[1] darstellte, ist das aus DL-Phenylalanin und rac. α-Brom-β-phenylpropionylbromid erhaltene α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanin vom Schmp. 174 bis 175° ein einheitliches Racemat, denn es gelang ihm, auch das 2. Racemat als Substanz vom Schmp. 54° zu erhalten.

Die sterische Einheitlichkeit des α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanins vom Schmp. 174 bis 175° sagt aber wenig über die entsprechende Eigenschaft des daraus durch Aminierung entstehenden Dipeptids aus, da bei dieser Reaktion eine Substitution am asymmetrischen C-Atom vorgenommen wird und mit *Walden*scher Umkehr, bzw. mit Racemisierung gerechnet werden muß.

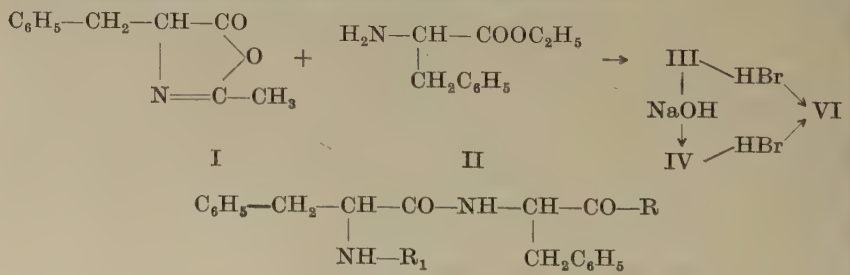
Die einzige Möglichkeit zur Feststellung der sterischen Einheitlichkeit unserer Peptide würde in einer sterisch einwandfreien Synthese der optischen Antipoden DD, LL bzw. DL, LD und deren Vereinigung zu den entsprechenden Racematen liegen. An diesen müßte dann geprüft werden, wie sie sich modernen Trennungsmethoden, z. B. der Verteilungschromatographie bzw. der Gegenstromverteilung, gegenüber verhalten.

Wir mußten zunächst von derartigen Versuchen wegen ihrer Kostspieligkeit absehen. Sie sind auch für uns nur von sekundärer Bedeutung, da es sich zunächst nur um die Beantwortung der Frage handelte, welche Methode am besten geeignet ist, die Peptidbindung zwischen Phenylalaninresten herzustellen.

Dipeptid.

a) Bei der Darstellung nach *E. Fischer*[1] wird α-Brom-β-phenylpropionylchlorid mit Phenylalanin umgesetzt und das α-Brom-β-phenylpropionyl-phenylalanin anschließend aminiert. Die Ausbeute, die bei der Kupplung 35% und bei der Aminierung 15% d. Th. beträgt, ist trotz der Versuche von *E. Abderhalden*[3], sie zu verbessern, so schlecht, daß diese Methode für uns nicht in Betracht kam.

b) Bessere Ausbeute versprach das *Azlactonverfahren*[4], dessen Gang durch das folgende Formelschema wiedergegeben wird:



$$C_6H_5—CH_2—CH(NH—R_1)—CO—NH—CH(CH_2C_6H_5)—CO—R$$

III: $R = OC_2H_5$, $R_1 = COCH_3$

IV: $R = OH$, $R_1 = COCH_3$

VI: $R = OH$, $R_1 = H$

XIV: $R = OC_2H_5$ $R_1 = H$

[3] *E. Abderhalden* und *F. Schweitzer*, Fermentforsch. **10**, 341 (1929).

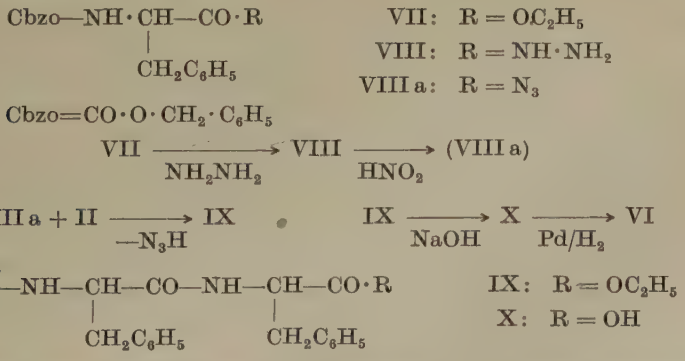
[4] *H. E. Carter*, Organic Reactions, Bd. III, S. 198.

[5] *M. Bergmann, F. Stern* und *Ch. Witte*, Liebigs Ann. Chem. **449**, 277 (1926).

Das nach *E. Bergmann*[5] in verbesserter Ausbeute dargestellte Azlacton I lieferte bei der Umsetzung mit DL-Phenylalanin-äthylester II in absolutem Äther in fast quantitativer Ausbeute den N-Acetyldipeptidester III, der entweder direkt oder auf dem Umweg über das N-Acetyldipeptid IV mit Bromwasserstoffsäure in das DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin VI umgewandelt wurde Wir haben die Reaktionsbedingungen durch Änderung der Verseifungsdauer und hauptsächlich durch Änderung der Konzentration der Bromwasserstoffsäure variiert. Als beste Ausbeute erhielten wir mit 3 n-HBr 40% d. Th. an Dipeptid, das in seinen Eigenschaften mit dem von *E. Fischer* dargestellten übereinstimmte.

c) Die Anwendung des *Carbobenzoxy-Verfahrens*[6] hatte besonders den Zweck, diese Methode für die Darstellung des später zu besprechenden Tripeptides zu studieren. Für den Fall des Dipeptides erwies es sich sowohl ausbeutenmäßig als auch arbeitstechnisch dem Azlactonverfahren etwas unterlegen.

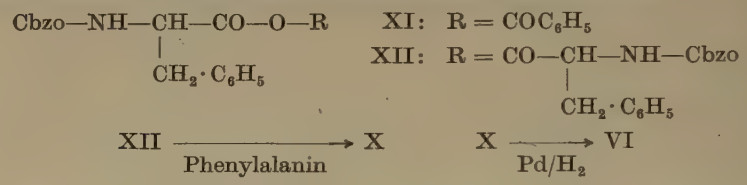
Der auf dem üblichen Weg dargestellte Carbobenzoxy-DL-phenylalaninäthylester VII wurde in das Hydrazid VIII übergeführt. Dabei ergaben sich anfänglich unerwartete Ergebnisse, die in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen. Das aus dem Hydrazid erhaltene Azid VIIIa haben wir mit DL-Phenylalaninäthylester II umgesetzt. Nach dem Verseifen des Cbzo-Dipeptidesters IX mit alkoholischer Lauge zum freien Cbzo-Dipeptid X, das wir auch durch direkte Carbobenzoxylierung des Dipeptides erhalten konnten, wurde der Carbobenzoxyrest in üblicher Weise mit Pd als Katalysator abhydriert. Das dabei erhaltene Dipeptid erwies sich mit dem auf dem ersten Weg dargestellten identisch.



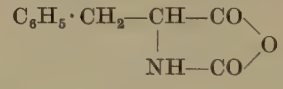
d) Nach einem kürzlich von *Th. Wieland* und *R. Sehring*[7] angegebenen Verfahren versuchten wir durch Umsatz des Natriumsalzes des N-Cbzo-

[6] *M. Bergmann* und *L. Zervas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1192 (1932).
[7] Liebigs Ann. Chem. **569**, 122 (1950).

DL-Phenylalanins mit Benzoylchlorid das gemischte Säureanhydrid XI darzustellen. Dieses sollte mit Phenylalanin umgesetzt werden, um nach erfolgter Kupplung zum N-Cbzo-Dipeptid X und Abhydrierung des Cbzo-Restes das Dipeptid zu liefern. An Stelle von XI wurde aber die symmetrische Verbindung XII erhalten, die, mit Phenylalanin umgesetzt, nach üblicher Aufarbeitung und Abhydrierung das Dipeptid lieferte. Das Dipeptid wurde wegen der geringen Ausbeute nicht in Substanz isoliert, sondern nur papierchromatographisch nachgewiesen.



e) Viel Arbeit haben wir den Reaktionen des DL-*Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrids XIII* (in Zukunft kurz als NCA bezeichnet) gewidmet Im Hinblick auf die gute Ausbeute, die der eine von uns (*F. W.*)[8] bei der Umsetzung mit L-Tyrosinäthylester erhalten hatte, hofften wir



XIII

unter analogen Bedingungen durch Reaktion mit Phenylalaninäthylester den Dipeptidester und damit das Dipeptid zu erhalten. Wenn man die Umsetzung so vornimmt, daß man molare Mengen NCA und Phenylalaninester mit oder ohne Zusatz von Triäthylamin bei — 5° bis 0° in Reaktion bringt, so erhält man nach Verseifung des Reaktionsproduktes nur sehr wenig Dipeptid. Als Hauptprodukt gewinnt man ein Gemisch von höheren Peptiden, aus welchem sich nach entsprechenden Isolierungsverfahren (Exp. Teil) eine Substanz in guten Ausbeuten isolieren ließ, die nach dem Papierchromatogramm einheitlich zu sein schien. Der R_F-Wert lag höher als der des Tripeptides (Tabelle 4). Die Titration nach *Willstätter* ergab einen Wert von 751 für das Äquivalentgewicht. Nach der Veresterung mit methanolischer Salzsäure erhielten wir Substanzen, die schwankende Methoxylwerte lieferten, aus denen jedoch hervorgeht, daß es sich bei der fraglichen Verbindung um ein Peptid mit 4 bis 6 Phenylalaninresten bzw. um ein Gemisch von Peptiden handelt, in welchem das Pentapeptid überwiegt.

Bessere und präparativ brauchbarere Ausbeuten an Dipeptid er-

[8] *F. Wessely*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 72 (1925). — *F. Sigmund* und *F. Wessely*, ebenda **157**, 91 (1926).

hielten wir, als eine Essigesterlösung von NCA mit der Lösung des Natriumsalzes von Phenylalanin in Wasser geschüttelt wurde. Neben dem Dipeptid entstanden auch noch Aminosäure und höhere Peptide. Die Hauptverluste an Dipeptid sind auf die schwere Abtrennbarkeit dieser Verbindungen zurückzuführen.

Zweifellos wird die Bildung eines monomeren Produktes dann begünstigt werden, wenn das NCA mit einem großen Überschuß der Aminosäure zur Reaktion gebracht wird, denn die Bildung der höheren Peptide wird durch die Umsetzung des NCA mit primär gebildetem Dipeptid bewirkt. Dazu erschien uns die Verfahrenstechnik der Diasolyse[9] besonders geeignet, da sie es ermöglichen mußte, immer nur geringe Mengen des NCA mit einem Überschuß der Aminosäure in Reaktion zu bringen. Tatsächlich lieferte diese Methode (Einzelheiten im experimentellen Teil) Ausbeuten an Dipeptid, die denen des Cbzo-Verfahrens entsprechen, stellt jedoch diesem Verfahren gegenüber eine große Zeitersparnis dar.

Da uns nach Beendigung unserer Untersuchungen die ausführliche Veröffentlichung *Baileys*[10] erreichte, haben wir seine Methode, die sich von den Angaben der vorläufigen Mitteilung[11] hauptsächlich durch die Anwendung sehr tiefer Temperaturen (bis —60°) und die Verwendung von Methyl-dioctylamin unterscheidet, auch auf unseren Fall des Phenylalanins angewendet. Dabei konnten wir feststellen, daß die Anwendung tiefer Temperaturen tatsächlich eine nicht unwesentliche Verbesserung der Ausbeute mit sich brachte, so daß diese Methode als die beste unter den von uns angewendeten anzusehen ist.

Die Ausbeuten, die wir bei den verschiedenen Verfahren erhielten, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Sie stellen Minimalausbeuten dar, da bei der Aufarbeitung Verluste unvermeidlich sind.

Tabelle 1.

Methode	Ausbeute in Prozent d. Th. des eingesetzten Phenylalanins	
	an Dipeptid	an Tripeptid
Azlactonverfahren	25,6 (Mittelwert)	2,4
Cbzo-Verfahren	19,1 (Mittelwert)	3,1
Ester + NCA	8,3 (bester Wert)	2,8
Na-Salz + NCA	13,6 (bester Wert)	4,5
Diasolyse	19,0	5,0
Bailey	30,0	4,4

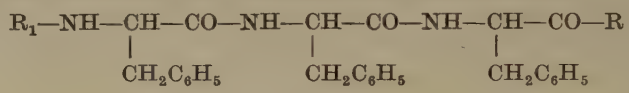
[9] *H. Brintzinger*, Kolloid-Z. **79**, 324 (1937); Chem. Ber. **81**, 293 (1948); Chem. Ing.-Technik **21**, 273 (1949).

[10] *J. Leggett Bailey*, J. chem. Soc. London **1950**, 3461.

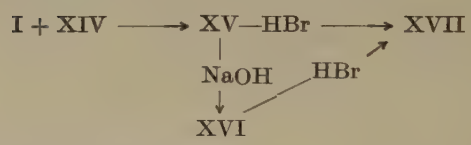
[11] *J. Leggett Bailey*, Nature (London) **164**, 889 (1949).

Tripeptid.

a) Zur Synthese des bisher nicht bekannten Tripeptides des DL-Phenylalanins nach dem *Azlactonverfahren* wurde zunächst der Dipeptidester XIV in normaler Weise durch Veresterung des Dipeptides, bzw. des Bromhydrates V dargestellt. Nach Kupplung von XIV mit dem Azlacton I zum N-Acetyltripeptidester XV haben wir diesen als solchen oder nach Verseifung zum N-Acetyltripeptid XVI der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure unterworfen. Diese Hydrolyse führte, wie aus der Fleckengröße des Papierchromatogramms hervorgeht, zu viel Phenylalanin, neben wenig Dipeptid und Tripeptid XVII, das daher nur in einer Ausbeute von 10% d. Th. gewonnen werden konnte.

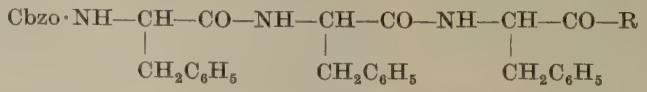


XV: $R = OC_2H_5$, $R_1 = COCH_3$
XVI: $R = OH$, $R_1 = COCH_3$
XVII: $R = OH$, $R_1 = H$

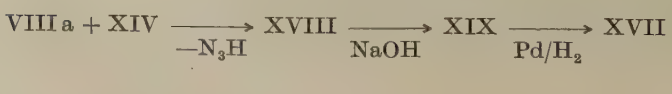


b) Das *Carbobenzoxy-Verfahren* versprach zur Synthese des Tripeptides mehr Aussicht auf Erfolg. Dabei wurde das Azid des Cbzo-DL-Phenylalanins mit dem Dipeptidester XIV zur Reaktion gebracht, der gebildete N-Cbzo-Tripeptidester XVIII alkalisch verseift und der Cbzo-Rest abhydriert. Die Abhydrierung war mit Schwierigkeiten verbunden, die darin lagen, daß das Tripeptid während der Hydrierung ausfiel, den Katalysator daher scheinbar inaktivierte und somit erst nach 23stündiger Hydrierung die Maximalausbeute von 48% d. Th. lieferte, die wir nicht mehr verbessern konnten.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Synthese ergab sich daraus, daß die meisten Derivate nur amorph erhalten werden konnten, unscharfe Zersetzungspunkte aufwiesen und die Reinigung und Beurteilung der Einheitlichkeit daher sehr erschwerten.



XVIII: $R = OC_2H_5$
XIX: $R = OH$



Das Tripeptid, das aus wäßrigem Äthanol in Nadeln kristallisiert, scheint nach den Analysendaten als Monohydrat vorzuliegen. Auch durch Anwendung extremer Trocknungsbedingungen ergaben sich nur unwesentliche Änderungen der Analysenwerte. Die Äquivalentgewichtsbestimmung und das papierchromatographische Verhalten ließen das Vorliegen des Tripeptides als sicher erscheinen. Trotzdem stellten wir zur weiteren Charakterisierung das Äthylesterchlorhydrat XX dar und konnten somit das Vorliegen des gewünschten Peptides endgültig beweisen.

c) Die Reaktion des Dipeptidesters XIV mit *DL-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid XIII* verlief unter analogen Bedingungen prinzipiell ähnlich wie beim Dipeptid. Nur fiel hier nach dem Verseifen der gebildeten Ester beim Neutralisieren mit Salzsäure ein Teil des Tripeptides infolge seiner Schwerlöslichkeit zusammen mit den oben erwähnten höheren Peptiden aus und konnte von diesen mit 90%igem Äthanol abgetrennt werden Die Ausbeute liegt zwischen der des Azlacton- und Cbzo-Verfahrens (Tabelle 1).

Analog wie beim Dipeptid führte auch beim Tripeptid die Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz des Dipeptides sowohl im heterogenen System Essigester-Wasser, als auch bei Anwendung der Diasolyse zu besseren Ergebnissen. Wenn auch die Absolutausbeuten nicht sehr hoch liegen, so bedeutet doch die Reduzierung des Arbeitsganges auf eine Stufe eine Verbesserung der Gesamtausbeute in bezug auf das eingesetzte Phenylalanin (Tabelle 1) und außerdem eine wesentliche Zeitersparnis.

Die Darstellung des Tripeptides nach dem Verfahren von *Bailey* haben wir sowohl durch Umsetzung des NCA mit Dipeptidester bei — 60° in Tetrahydrofuran, als auch durch 2maligen Umsatz des Phenylalaninesters mit dem NCA ausgeführt Die Ausbeute bewegte sich in derselben Größenordnung wie die bei der Diasolyse erhaltene (Tabelle 1). Es bietet also die Methode von *Bailey* unter den von uns angewendeten Bedingungen keine wesentlichen Vorteile gegenüber der Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz des Dipeptides.

Da einige Umsetzungen des NCA in dem heterogenen System Essigester-Wasser ausgeführt wurden, lag es nahe, den Einfluß des Wassers auf die Zersetzung des NCA zu untersuchen. Dabei zeigte sich, daß in ähnlicher Weise, wie beim Glycin-N-carbonsäureanhydrid[12] mit zunehmender Wassermenge die Bildung höherer Peptide auf Kosten der Aminosäure zurückgedrängt wird. Zum Unterschied vom Glycin bilden sich aber in unserem Fall kürzere Ketten (Tabelle 2).

Gleichzeitig untersuchten wir den Einfluß des pH auf die Zersetzung durch Umsatz des NCA mit Salzsäure und Natronlauge wechselnder

---

[12] *F. Wessely, K. Riedl* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. 81, 861 (1950).

Normalität. Auch hier ergab sich, wie die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, qualitative Übereinstimmung mit den Befunden beim Glykokoll[12]. Mit zunehmendem pH nimmt die Bildung von höhermolekularen Produkten stark zu.

Diese Befunde, die durch Äquivalentgewichtsbestimmung der Zersetzungsprodukte nach *Willstätter* erhalten wurden, konnten auch durch papierchromatographische Untersuchungen gestützt werden. Da uns auch bei den anderen Untersuchungen die Papierchromatographie zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wertvolle Dienste leistete, geben wir in der Tabelle 4 die R_F-Werte der wichtigsten von uns dargestellten Phenylalanin- und Peptidderivate wieder.

Tabelle 2.

Je 0,1 g (0,5 Millimol) NCA wurden in 3 ml Aceton gelöst und mit den angegebenen Mengen Wasser versetzt.

ml H_2O	Äquivalentgewicht	Durchschnittliche Kettenlänge	Im Papierchromatogramm nachgewiesen			
			Phenylalanin	Dipeptid	Tripeptid	Höhere Peptide
1	620	4,1	—	—	—	+
2	436	2,83	+	+	+	+
5	244	1,53	+	+	+	—
10	219	1,36	+	+	+	—
20	171	1,04	+	—	—	—

Tabelle 3.

Je 0,1 g (0,5 Millimol) NCA wurden in 3 ml Aceton gelöst und mit je 2 ml Salzsäure bzw. Natronlauge der angegebenen Normalität versetzt.

Säure (Lauge)	Äquival.-gewicht	Durchschnittliche Kettenlänge	Im Papierchromatogramm nachgewiesen				Trübung nach
			Phenylalanin	Dipeptid	Tripeptid	Höhere Peptide	
0,1 n HCl.....	185	1,13	+	—	—	—	keine
0,01 n HCl....	292	1,86	+	+	+	—	8 Stdn.
0,001 n HCl...	391	2,54	+	+	+	+	5,5 Stdn.
H_2O	436	2,83	+	+	+	+	3 Stdn.
0,001 n NaOH	411	2,67	+	+	+	+	2,5 Stdn.
0,01 n NaOH .	514	3,37	+	(+)	+	+	30 Sek.
0,1 n NaOH ..	2174	14,66	—	—	—	+	sofort

Außerdem untersuchten wir das DL-Phenylalanin und die Peptide, einschließlich des fraglichen „Pentapeptides" bezüglich ihrer UV-Absorption. Wie zu erwarten, wirkt sich in den Absorptionskurven fast ausschließlich der Phenylrest aus, so daß die Kurven der des Benzols stark ähneln. Die Maxima liegen in allen Fällen bei 258,5 mμ; während

Tabelle 4. R_F-Werte von Phenylalanin- und Peptidderivaten.
Whatman Nr. 1, Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), absteigend, Dauer: 20 Stdn.

Verbindung	R_F-Wert
Phenylalanin	0,55
Phenylalanin-äthylester	0,82
Phenylalanin-äthylester-chlorhydrat	0,81
Dipeptid	0,79
Dipeptid-äthylester	0,86
Dipeptid-äthylester-chlorhydrat	0,86
Tripeptid	0,88
Tripeptid-äthylester	0,92
Tripeptid-äthylester-chlorhydrat	0,94
„Pentapeptid"	0,93

sich die weniger charakteristischen Minima vom Phenylalanin zum Tripeptid hin ins längerwellige Spektralgebiet verschieben. Auch die Ex-

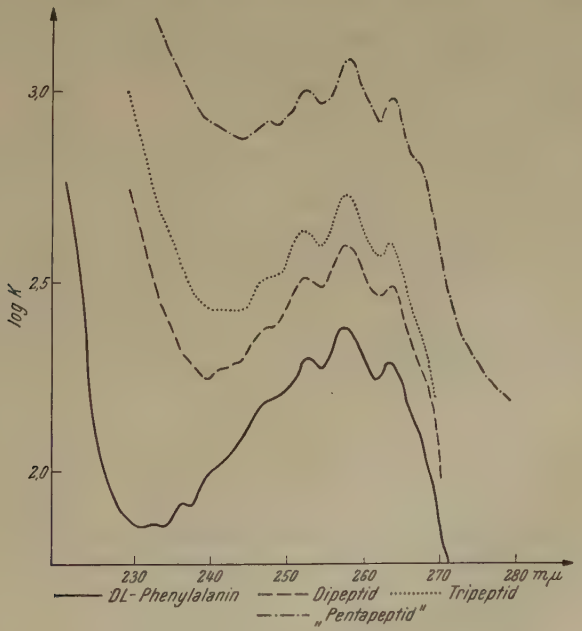


Abb. 1. UV-Spektren von Phenylalanin und Peptiden.

tinktionen zeigen die erwartete Zunahme vom Phenylalanin zum Tripeptid (Abb. 1). Die Spektren wurden in 60%iger äthanolischer Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer bestimmt.

Experimenteller Teil.

Dipeptidsynthesen.

b) Azlactonverfahren.

Azlacton des N-Acetyl-DL-phenylalanins (I). DL-2-Methyl-4-benzyl-oxazolin-(4,5)-on(5).

Dieses wurde nach *Bergmann*[5] dargestellt, nur haben wir das Reaktionsprodukt im Kugelrohr bei 90 bis 100° Badtemp. und 0,02 Torr destilliert. Ausbeute 82% d. Th.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (III).

Zu einer Lösung von 2,0 g DL-Phenylalanin-äthylester in 20 ml abs. Äther wurde eine Lösung von 1,9 g I (1 Mol) in 25 ml abs. Äther langsam zugetropft. Nach kurzer Zeit begann sich unter Aufsieden des Äthers ein Niederschlag abzuscheiden, der nach mehrstündigem Stehen auf Eis abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 3,4 g (90% d. Th.). Aus Essigester Blättchen. Schmp. 195 bis 197°[13].

$C_{22}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 69,08, H 6,85. Gef. C 69,14, H 6,65.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (IV).

0,12 g III in 2 ml Äthanol verseiften wir mit 1 ml n-NaOH (3 Mol) 16 Stdn. bei Zimmertemp. Beim Ansäuern mit n-HCl fiel das N-Acetyldipeptid in einer Menge von 0,10 g (90% d. Th.) aus. Aus 50%igem Methylalkohol Nadeln. Schmp. 173 bis 175° (Zers.).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 67,79, H 6,26. Gef. C 67,89, H 6,40

Äqu.-Gew. 354 Äqu.-Gew. 361 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-hydrobromid (V).

3,0 g III wurden in 300 ml 3 n-HBr 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, wobei nach 15 Min. alles in Lösung gegangen war. Beim Eindampfen im guten Vakuum schied sich bald ein Niederschlag aus, der beim weiteren Einengen zunahm. Als das Volumen etwa 50 ml betrug, wurde gekühlt, mit etwas Aceton versetzt, abgesaugt und mit Aceton gewaschen (das Hydrobromid des Phenylalanins ist in Aceton löslich). Ausbeute 1,2 g (40% d. Th.). Weiße Blättchen. Schmp. 218 bis 220° (Zers.).

$C_{18}H_{21}O_3N_2Br$. Ber. Br 20,35. Gef. Br 20,30.

Ausbeuten in Prozent d. Th. an Dipeptid-Bromhydrat bei Verseifung von III mit der 100fachen Menge Bromwasserstoffsäure der angegebenen Normalität.

Erhitzungsdauer in Minuten	Normalität der HBr			
	1 n	2 n	3 n	5 n
15	10%	—	40%	30%
30	12%	30%	37%	—
45	—	—	32%	—

[13] Wenn nicht besonders angegeben, sind die Schmelzpunkte im *Roth*schen Apparat im Vakuumröhrchen bestimmt worden.

In analoger Weise konnte aus dem N-Acetyldipeptid IV durch Behandeln mit 3 n-HBr das Bromhydrat in einer Ausbeute von 38% d. Th. gewonnen werden.

DL-Phenylalanyl-DL-Phenylalanin (VI).

1 g V in 15 ml Wasser versetzten wir mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Das sofort rein ausfallende Dipeptid wog nach dem Trocknen 0,72 g (91% d. Th.). Nadeln. Schmp. 283 bis 285° (Zers., Mikroschmp. nach *Kofler*).

Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 10 mm und 100° mehrere Stdn. getrocknet.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$. Ber. C 69,23, H 6,46. Gef. C 68,91, H 6,43.
Äqu.-Gew. 312. Äqu.-Gew. 318 (nach *Willstätter*).

Bei größerer Verdünnung fiel das Dipeptid manchmal erst nach einiger Zeit, und zwar als Dihydrat aus. Blättchen aus Wasser. Schmp. 135 bis 138°, erstarrt wieder bei höheren Temp., um dann bei 283 bis 285° zu schmelzen (Mikroschmp.).

$C_{18}H_{20}O_3N_2 \cdot 2\,H_2O$. Ber. Äqu.-Gew. 348. Gef. Äqu.-Gew. 350 (*Willstätter*).

Die Überführung des Dihydrats in die wasserfreie Verbindung konnte entweder durch längeres Kochen mit absol. Äthanol oder nach *E. Fischer* durch 2stündiges Erhitzen auf 110° erreicht werden.

c) Carbobenzoxyverfahren.

N-Cbzo-DL-Phenylalanin-äthylester (VII).

Zu 3 g DL-Phenylalanin-äthylester-chlorhydrat in 50 ml Chloroform wurden unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln in Portionen 2,4 g Benzylchlorkohlensäureester (1,1 Mol) und 27 ml n-NaOH (2 Mol) abwechselnd zugegeben. Nach dem Ausschütteln der Chloroformlösung mit je 30 ml n-HCl und verd. K_2CO_3-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat hinterblieb nach dem Abdampfen ein Öl, das beim Kratzen sofort kristallisierte. Mit Äther-Petroläther (1 : 1) haben wir versetzt und abgesaugt. Ausbeute 3,15 g (74% d. Th.). Aus Äther-Petroläther Blättchen. Schmp. 77 bis 79°.

$C_{19}H_{21}O_4N$. Ber. N 4,27. Gef. N 4,21.

N-Cbzo-DL-Phenylalanin-hydrazid (VIII).

3,0 g VII in 10 ml absol. Äthanol haben wir in der Wärme mit 1,0 g Hydrazinhydrat (2,2 Mol) versetzt. Nach 24 Stdn. wurde der abgeschiedene Kristallbrei durch Erwärmen in Lösung gebracht und erneut 0,2 g Hydrazinhydrat zugegeben. Nach weiteren 24 Stdn. versetzten wir mit Wasser und saugten ab. Ausbeute 2,65 g (92% d. Th.). Aus verd. Äthanol Nadeln. Schmp. 136 bis 138°. Die Substanz ist leicht löslich in Methanol und Äthanol, sehr schwer löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther.

$C_{17}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 13,41. Gef. N 13,55.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (IX).

2,4 g VIII wurden in 18 ml Eisessig und 42 ml 2 n-HCl gelöst, auf — 3° gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von 0,54 g Natriumnitrit (1 Mol) in 4 ml Wasser diazotiert. Dabei schied sich sofort das Azid VIIIa als eine

dicke, fadenziehende Masse ab. Nach Aufnehmen derselben in 40 ml eisgekühltem Äther haben wir mit Wasser, Natriumhydrogenkarbonatlösung und wieder mit Wasser (alle Lösungen eiskalt) durchgeschüttelt, kurz über Natriumsulfat getrocknet und mit einer absolut-ätherischen Lösung von 2,3 g DL-Phenylalanin-äthylester (1,5 Mol) versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei 0° wurde nacheinander mit n-HCl, Natriumhydrogenkarbonatlösung und Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterblieben 2,94 g (82% d. Th.) eines schwach gelblichen Glases, welches für die folgende Verseifung rein genug war.

Nach öfterem Umlösen aus wäßr. Äthanol resultierte ein amorphes Pulver, das keinen ausgeprägten Schmp. zeigte.

$C_{28}H_{30}O_5N_2$. Ber. OC_2H_5 9,49. Gef. OC_2H_5 9,34.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin (X).

2,7 g IX wurden in 30 ml Äthanol gelöst und mit 15 ml n-NaOH (3 Mol) bei Zimmertemp. 12 Stdn. verseift. Das beim Ansäuern mit n-HCl zuerst ölig ausfallende Produkt konnte durch Umlösen aus Dioxan-Methylalkohol-Wasser kristallin erhalten werden. Nadeln. Schmp. 138 bis 140° (Zers.). Ausbeute 2 g (80% d. Th.).

$C_{26}H_{26}O_5N_2$ Ber. N 6,27. Gef. N 6,47.

Äqu.-Gew. 446. Äqu.-Gew. 452 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin (VI).

1,0 g X, gelöst in 6 ml Eisessig, 80 ml Methanol und 5 ml Wasser haben wir in Gegenwart von 0,40 g Palladiummohr unter geringem Wasserstoffüberdruck 24 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde der Katalysator abfiltriert, die Lösung im Vak. zu Trockene gedampft, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst, erneut im Vak. eingedampft und das rückbleibende Chlorhydrat des Dipeptides mit Natriumacetatlösung zersetzt. Ausbeute 0,50 g (71% d. Th.) an reinem Dipeptid von den angegebenen Eigenschaften.

X durch Carbobenzoxylierung des Dipeptides.

0,43 g Dipeptid in 1,3 ml n-NaOH (1 Mol) wurden mit 0,22 g Benzylchlorkohlensäureester (1 Mol) und 1,3 ccm n-NaOH wie üblich acyliert. Ausbeute 0,47 g (77% d. Th.). Aus Dioxan-Methanol-Wasser Nadeln. Schmp. 139 bis 141° (Zers.).

d) Wieland-Verfahren.

Anhydrid des N-Cbzo-DL-Phenylalanins (XII).

1 g Natriumsalz des N-Cbzo-DL-Phenylalanins, gelöst in 2 ml Benzonitril wurde mit 0,44 g Benzoylchlorid (1 Mol) 30 Min. im Schliffröhrchen geschüttelt, wobei die Viskosität der Lösung stark zunahm. Zur Aufarbeitung versetzten wir mit 3 ml abs. Äther und 0,5 ml abs. Petroläther und zentrifugierten vom ausgefallenen Niederschlag ab. Das klare Zentrifugat wurde mit abs. Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt und auf Eis gekühlt. Nach 6 Stdn. wurde vom Niederschlag abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Ausbeute 0,47 g. Schmp. 123 bis 125° (Zers.).

$C_{34}H_{32}O_7N_2$. Ber. C 70,32, H 5,55, N 4,83. Gef. C 70,04, H 5,65, N 4,88.

Umsetzung von XII mit DL-Phenylalanin.

In eine Lösung von 0,2 g DL-Phenylalanin in 0,6 ml 2 n-NaOH wurden 0,35 g XII (0,5 Mol) eingerührt. Nach tropfenweiser Zugabe von weiteren 0,6 ml 2 n-NaOH ging der Niederschlag teilweise in Lösung. Beim Ansäuern mit HCl (1 : 1) gegen Kongo fiel ein zähes Öl aus, von welchem abdekantiert wurde. Es war auch nach öfterem Umfällen aus Dioxan-Methanol-Wasser nicht zur Kristallisation zu bringen und wurde daher roh der Hydrierung unterworfen, die in der üblichen Weise erfolgte. Bei der Aufarbeitung erhielten wir ein Gemisch von Dipeptid neben viel Phenylalanin. Eine Abtrennung des Dipeptides wurde wegen der geringen Ausbeute nicht durchgeführt, sondern das Peptid nur papierchromatographisch nachgewiesen.

e) Umsetzungen des DL-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrides.

I. Mit DL-Phenylalaninäthylester in wasserfreien Lösungsmitteln.

Zur Darstellung des NCA erwies sich die Methode von *D. Coleman*[14] am geeignetsten.

Der allgemeine Arbeitsvorgang bei der Umsetzung des NCA mit dem Phenylalaninäthylester war folgender:

Versuche 2, 3, 5 und 6 der Tabelle 5 (S. 684): Zu einer Lösung von Ester und von Triäthylamin in Essigester tropften wir bei — 3° unter Rühren die Essigesterlösung des NCA. Nach halbstündigem Stehen auf Eis und halbstündigem Stehen bei Zimmertemp. wurde noch 2 Stdn. auf zirka 50° erwärmt. Dabei war keine CO_2-Entwicklung zu beobachten. Der Abdampfrückstand, der mit Anilin keine Reaktion mehr zeigte, war in allen Fällen ein zäh-glasiges Öl. Dieses wurde in zirka 15 ml Äthylalkohol in der Kälte gelöst, von ungelösten Polymeren (A) abgesaugt und mit 10 ml n-NaOH bei Zimmertemp. durch 12 Stdn. verseift. Den hiebei in geringer Menge ausfallenden Niederschlag (Polymere B) haben wir abfiltriert und das Filtrat mit der äquival. Menge n/10-HCl neutralisiert. Niederschlag (C) wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und das Filtrat im Vak. zur Trockene eingedampft. Den Abdampfrückstand haben wir erneut mit wenig verd. NH_3 im Vak. zur Trockene gedampft, mit Wasser verrührt, abgesaugt und gut mit Wasser zur Entfernung von NaCl und Spuren von NH_4Cl gewaschen (D).

Versuche 1 und 4 der Tabelle 5: Bei diesen Versuchen wurde das NCA fest in die Lösung des Esters und des Triäthylamins bei — 3° eingerührt. Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte wie unter Versuch 2, 3, 5 und 6 angegeben. Bei Versuch 1 und 4 war CO_2-Entwicklung zu beobachten, die allerdings im Fall 4 wesentlich stärker war.

Reinigung von Substanz C.

Die Zersetzungspunkte der einzelnen Rohprodukte C lagen durchwegs zwischen 120 und 140°. Nach öfterem Umfällen aus Methanol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhielten wir ein Produkt, das sich durch die angewendeten Methoden papierchromatographisch nicht weiter aufspalten ließ und dessen R_F-Wert höher als der eines Tripeptides lag (Tabelle 4). Es war amorph und zersetzte sich von 164 bis 167°. Es war leicht löslich in Methanol, Äthanol, Dioxan, Eisessig, Essigester und Aceton, schwer löslich in n-Butanol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, 2 n-HCl und 2 n-NaOH.

[14] J. chem. Soc. London 1950, 3222.

Tabelle 5. Umsetzung von NCA mit Ester (e I).

Versuch Nr.	Ausgangsprodukte					Reaktionsprodukte					
	NCA g	in ml Essigester	Phenylalaninester (E) g	Triäthylamin (T) g	E + T in ml Essigester	Polymere A	Polymere B	C	D	Dipeptid	Ausbeute % d. Th.
1	1,0	1	1,0	0,52	2	0,2	—	0,50	0,50	0,05	3,1
2	1,0	7	1,0	0,52	10[15]	0,06	0,05	0,40	0,87	0,11	6,7
3	1,0	10	1,0	0,52	4	0,05	0,01	0,38	0,57	0,25	14,9
4	1,0	—	1,0	5,00	5	0,2	0,1	0,38	0,56	0,15	9,1
5	1,0	20	2,0	—	4	0,04	—	0,12	1,30	0,20	11,8
6	1,0	10	1,0	—	5	0,1	0,2	0,25	0,75	0,12	7,2

Gef. Äqu.-Gew. 751 (nach *Willstätter*, Mittel aus 7 Bestimmungen).

C 68,10 (Mittel aus 2 Bestimmungen), H 6,38.

Für ein Pentapeptid $C_{45}H_{47}O_6N_5$ berechnet sich:

Äqu.-Gew. 753. C 71,71, H 6,29.

$C_{45}H_{47}O_6N_5 \cdot 1\,H_2O$ C 70,02, H 6,40.

$C_{45}H_{47}O_6N_5 \cdot 2\,H_2O$ C 68,42, H 6,50.

Aus den C-, H-Werten glaubten wir keine Schlüsse ziehen zu können, da, wie sich schon beim Tripeptid ergab, mit einem sehr schwer entfernbaren Wassergehalt zu rechnen ist. Jedenfalls liegt der gefundene Wert beträchtlich unter dem für ein Pentapeptid berechneten, während das Äquivalentgewicht in guter Übereinstimmung mit einem solchen ist.

Veresterung von C.

Beim dreimaligen Verestern von C in der Kälte mit methanol. HCl erhielten wir ein Produkt, das wir durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther reinigten. Es war amorph und zersetzte sich von 102 bis 112°. Bei verschiedenen Ansätzen erhielten wir ähnliche Produkte, die sich jedoch durch den Methoxylgehalt unterschieden.

Am häufigsten lag der Wert um 4,80% (Mittel aus 3 Best.) OCH_3, während sich für ein Pentapeptid-methylesterchlorhydrat 3,86% OCH_3 und für ein Tetrapeptid-derivat 4,76% OCH_3 berechnen. Es scheint also bei der Veresterung, wie dies schon häufiger beobachtet wurde, eine Sprengung der Peptidbindung, zumindestens teilweise, eingetreten zu sein. Das würde auch die schwankenden Methoxylwerte bei verschiedenen Ansätzen erklären.

Reinigung von D.

D ist, wie das Papierchromatogramm zeigte, in der Hauptsache ein Gemisch von Aminosäure und Dipeptid. Zur Trennung wurde mit wenig Wasser so lange ausgekocht, bis sich der Rückstand als papierchromatographisch einheitliches Dipeptid erwies. Die in der Tabelle 5 angegebenen Ausbeuten an Dipeptid beziehen sich auf dieses Produkt.

[15] In diesem Fall wurde Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Substanz A, Versuch 5 erwies sich als Diketopiperazin.

e) II. Umsetzung des NCA mit dem Natriumsalz von DL-Phenylalanin.

Das Natriumsalz wurde durch Eindampfen der Lösung von Phenylalanin in der äquivalenten Menge methanol. NaOH erhalten. Die Lösung des Natriumsalzes aus 0,86 Phenylalanin in 8 ml Wasser haben wir mit der Lösung von 1,0 g NCA (1 Mol) in 12 ml Essigester 2,5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Anschließend wurde die gesamte Lösung im Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, von 0,2 g Polymeren abgesaugt und mit 20%iger Essigsäure das Filtrat eben angesäuert. Aus dem Niederschlag (1,72 g) haben wir das Dipeptid wie oben durch Auskochen mit Wasser von beigemengter Aminosäure rein erhalten. Die Ausbeute betrug in diesem Fall 14,2% an Dipeptid. In einem weiteren Ansatz, bei dem in etwas verdünnterer Lösung gearbeitet wurde, lag die Ausbeute in derselben Größenordnung (11%).

e) III. Darstellung des Dipeptides mit Hilfe der Diasolyse.

0,5 g NCA wurde in 7 ml abs. Essigester gelöst und die Lösung in einen Gummibeutel gefüllt. Dieser hing, wie aus der Abb. 2 hervorgeht, in eine Suspension des Natriumsalzes aus 0,43 g Phenylalanin (1 Mol) in 50 ml abs. Aceton. Nach 24stündigem Schütteln auf der Maschine haben wir sowohl die Aceton- als auch die Essigesterlösung im Vak. eingedampft. Die Essigesterlösung lieferte 0,2 g Polymere, während der Abdampfrückstand der Acetonlösung glatt in Wasser löslich war. Nach Fällung mit verd. Essigsäure (0,28 g) wurde das Dipeptid darauf, wie oben beschrieben, isoliert und gereinigt. Ausbeute 0,17 g (19,9% d. Th.).

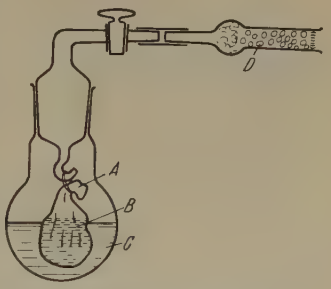


Abb. 2. Anordnung zur Diasolyse.
A: Gummibeutel.
B: Lösung von NCA in Essigester.
C: Lösung (Suspension) von Natriumsalz in Aceton.
D. Chlorcalziumrohr.

e) IV. Darstellung des Dipeptides nach Bailey.

Eine Lösung von 1,0 g NCA in 8 ml Tetrahydrofuran wurde auf — 60° gekühlt und in zwei Portionen zu einer ebenfalls auf — 60° gekühlten Lösung von 1,0 g Phenylalaninäthylester und 1,35 Methyl-di-n-octylamin gegeben. Nach 5 Stdn. bei — 60° haben wir auf Zimmertemp. erwärmt, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft, das Amin mit Petroläther entfernt und den zähglasigen Rückstand wie unter e I beschrieben weiter aufgearbeitet. Dabei erhielten wird 0,63 g Dipeptid (38% d. Th.).

Tripeptidsynthesen.

a) Azlactonverfahren.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalaninäthylester-Chlorhydrat.

6 g V, (vgl. S. 680) in 80 ml abs. Äthanol gelöst, sättigten wir in der Kälte mit HCl-Gas, anschließend erhitzten wir 10 Min. zum Sieden und dampften hierauf den Alkohol im Vak. ab.

Nach 2maligem Umlösen des Rückstandes aus Äthanol-Äther verblieben 4,5 g (78% d. Th.) an reinem Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Schmp. 170 bis 172°.

$C_{20}H_{25}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 9,42. Gef. Cl 9,44.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XIV).

Diesen haben wir in üblicher Weise mit K_2CO_3 aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt. Zähes, farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

N-Acetyl-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XV).

3,5 g Dipeptid-äthylester XIV, in 15 ml abs. Chloroform und 1,9 g Azlacton I (1 Mol) in 40 ml abs. Äther wurden, wie beim N-Acetyl-Dipeptidester III beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Aubeute 4,35 g (80% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Nadeln. Schmp. 205 bis 206° (Zers.).

$C_{31}H_{35}O_5N_3$. Ber. C 70,22, H 6,61. Gef. C 69,90, H 6,48.

N-Acetyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVI).

0,5 g XV in 10 ml Äthanol haben wir mit 6 ml n-NaOH (6 Mol) über Nacht bei Zimmertemp. verseift. Die beim Ansäuern mit n-HCl ausfallende zähschmierige Substanz wurde durch öfteres Umfällen aus Methanol-Wasser gereinigt, konnte aber nur als amorphes Pulver erhalten werden, das sich von 145 bis 155° allmählich zersetzte.

$C_{29}H_{31}O_5N_3$. Ber. Äqu.-Gew. 502. Gef. Äqu.-Gew. 513 (nach *Willstätter*).

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVII).

1,8 g XV, in 180 ml 4 n-HBr suspendiert, haben wir 20 Min. zum gelinden Sieden erhitzt, nach dem Erkalten von wenig Ungelöstem abgesaugt und das Filtrat im Vak. zur Trockene gedampft. Der bräunlich-schmierige Rückstand wurde in wenig warmen Wasser gelöst, filtriert und mit einer gesättigten Natriumacetatlösung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wog nach dem Auskochen mit wenig Wasser 0,15 g (10% d. Th.).

Aus viel 90%igem Äthanol mehrfach umgelöst. Nadeln (mikrokrist.). Schm. 220 bis 222° (Zers.).

$C_{27}H_{29}O_4N_3 \cdot H_2O$. Ber. C 67,86, H 6,54. Gef. C 67,71, H 6,59.
Äqu.-Gew. 477. Äqu.-Gew. 488 *(Willstätter)*.

Nach 14stündigem Trocknen bei 140° und 0,02 Torr über P_2O_5.

Gef. C 68,32, H 6,40. Ber. für $C_{27}H_{29}O_4N_3$. C 70,59, H 6,36.
Äqu.-Gew. 480. Äqu.-Gew. 459.

b) Carbobenzoxyverfahren.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester (XVIII).

4,6 g N-Cbzo-DL-Phenylalaninhydrazid VIII wurden mit 1 g Natriumnitrit, wie beim N-Cbzo-Dipeptidäthylester IX angegeben, diazotiert und die ätherische Lösung des Azides in der Kälte zu einer Lösung von 5,2 g Dipeptidäthylester XIV (1 Mol) in 50 ml abs. Chloroform gegeben. Nach 18stündigem Stehen im Eisschrank hatte sich ein Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 4,5 g (50% d. Th.).

Zur Reinigung lösten wir in Chloroform, schüttelten mit n-HCl, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser durch, trockneten über Na_2SO_4, engten

im Vak. ein und fällten mit Äther. Ausbeute 3,8 g. Amorphes Pulver, das sich von 165 bis 170° zersetzt.

$C_{37}H_{39}O_6N_3$. Ber. C 71,46, H 6,32, N 6,79, Gef. C 71,28, H 6,38, N 7,09,
OC_2H_5 7,24. OC_2H_5 7,30.

N-Cbzo-DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XIX).

2,7 g XVIII, gelöst in 50 ml warmen Äthanol, versetzten wir nach raschem Abkühlen mit 12 ml n-NaOH (3 Mol). Nach 12 Stdn. wurde von ganz wenig Ungelöstem abfiltriert und mit n-HCl eben angesäuert. Die anfängliche Trübung verwandelte sich nach einigem Stehen auf Eis in einen Niederschlag. Dieser wurde zur Reinigung aus viel Äthanol-Wasser mehrmals umgefällt. Ausbeute 1,5 g (60% d. Th.).

Amorphes Pulver, das sich von 180 bis 190° zersetzt. Leicht löslich in Äthanol, Methanol, Essigester und Dioxan. In kaltem Wasser praktisch unlöslich.

$C_{35}H_{35}O_6N_3$. Ber. N 7,08. Gef. N 7,38.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin (XVII).

0,47 g XIX wurden in einer Lösung aus 35 ml Methanol, 1 ml Eisessig und 0,5 ml Wasser in Gegenwart von 0,25 g Palladiummohr bei geringem Wasserstoffüberdruck 24 Stdn. geschüttelt. Dabei hatte sich in der Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der mit der Mutterlauge vorsichtig vom Katalysator abgegossen wurde.

Abgesaugt und getrocknet wog er 0,106 g. Schm. 216 bis 219° (Zers.). Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,08 g von einem bei 210 bis 215° schmelzenden Produkt erhalten, welches sich papierchromatographisch ebenfalls als Tripeptid erwies, so daß die Gesamtausbeute an rohem Tripeptidhydrat 0,186 g (48% d. Th.) beträgt. Durch 2maliges Umlösen aus 90%igem Äthanol erhielten wir ein reines Produkt. Schmp. 219 bis 220° (Zers.). Mikrokrist. Nadeln.

$C_{27}H_{29}O_4N_3 \cdot 1\,H_2O$. Ber. C 67,86, H 6,54. Gef. C 68,30, H 6,38.
Äqu.-Gew. 477. Äqu.-Gew. 481 *(Willstätter)*.

DL-Phenylalanyl-DL-phenylalanyl-DL-phenylalanin-äthylester-Chlorhydrat.

0,11 g XVII wurden in 10 ml abs. Äthanol suspendiert und in der Kälte HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2stündigem Stehen dampften wir den Alkohol im Vak. ab und veresterten nochmals in derselben Weise.

Den Abdampfrückstand lösten wir 3mal aus Äthanol-Äther um. Ausbeute 0,110 g (90% d. Th.). Schmp. 224 bis 227° (Zers.).

$C_{29}H_{33}O_4N_3 \cdot HCl$. Ber. OC_2H_5 8,60, Cl 6,77. Gef. OC_2H_5 8,61, Cl 6,87.

c) I. Umsetzung des NCA mit Dipeptidester XIV in wasserfreiem Essigester.

1,0 g NCA in 13 ml Essigester und 1,7 g XIV (1 Mol) zusammen mit 0,52 g Triäthylamin (1 Mol) in 2,5 ml Essigester wurden, wie beim Dipeptid beschrieben, umgesetzt. Beim Erwärmen war keine CO_2-Entwicklung zu beobachten. Nach dem Aufnehmen des Estergemisches in Äthanol blieben 0,05 g an Diketopiperazin ungelöst. Dieses haben wir abfiltriert, das Filtrat über Nacht mit 10 ml 1 n-NaOH verseift und hierauf mit n/10 HCl neutralisiert. Aus dem ausfallenden Produkt, das 1,12 g wog, konnte durch Umlösen

aus 90%igem Äthanol papierchromatographisch einheitliches Tripeptid gewonnen werden. Das Filtrat der HCl-Fällung wurde im Vak. zur Trockene gedampft und ergab bei der Behandlung mit Äthanol eine weitere Menge an Tripeptid. Gesamtausbeute 0,22 g (8,8% d. Th.).

c) II. Umsetzung des NCA mit dem Na-Salz des Dipeptides.

1,0 g NCA in 18 ml Essigester und das Na-Salz aus 1,6 g Dipeptid (1 Mol) in 18 ml Wasser wurden, wie beim Dipeptid beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet und lieferten 0,30 g (12% d. Th.) an papierchromatographisch einheitlichem Tripeptid.

c) III. Diasolyse.

0,5 NCA in 7 ml Essigester und das Na-Salz aus 0,92 g Dipeptid-dihydrat (1 Mol) in 40 ml Aceton haben wir in analoger Weise, wie beim Dipeptid, zur Reaktion gebracht. Aus 0,82 g Substanz, die bei der Fällung mit Essigsäure anfielen, konnten wir 0,21 g reines Tripeptid (17% d. Th.) isolieren.

c) IV. Tripeptidsynthese nach Bailey.

Die Synthese von XVII wurde beim Versuch 1 durch Umsatz des NCA mit der molaren Menge Dipeptidester, beim Versuch 2 durch 2maligen Umsatz von DL-Phenylalaninäthylester mit NCA erreicht. Die Reaktionsbedingungen und Methoden der Aufarbeitung glichen denen beim Dipeptid (unter e IV) beschrieben.

Die näheren Angaben sind aus der Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Ausgangsprodukte					Reaktionsprodukte			
	NCA g	in ml Tetrahydrofuran	Ester (E) g	Amin (A) g	E + A in ml Tetrahydrofuran	Polymere g	HCl-Fällung g	Tripeptid g	Ausbeute %
1	1,0	9	1,8	1,35	8	—	1,5	0,39	16
2	1,0	8	0,5	0,67	8	0,15	1,3	0,30[16]	13

Die Mikro-C,H-Analysen und Halogenbestimmungen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chem. Institutes durchgeführt.

[16] Außerdem erhielten wir in diesem Fall 0,26 g reines Dipeptid (16% d. Th.).

Der Einfluß des Porenvolumens von ferromagnetischen Sinterkörpern auf die magnetischen Meßgrößen.

Von
K. Torkar.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz
und dem Forschungslaboratorium des Metallwerkes Plansee, Reutte, Tirol.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

1. Problemstellung.

Ein Sinterkörper aus einer Komponente ist charakterisierbar durch seine Struktur, das heißt durch die Angabe der Zahl, Größe, Gestalt und gegenseitigen Lage der Pulverteilchen, aus denen er aufgebaut ist, bzw. durch die entsprechende Angabe über die Porenverhältnisse. Es ist das Ziel der pulvermetallurgischen Forschung, bei Kenntnis der Struktur eines Sinterkörpers alle seine Eigenschaften vorhersagen zu können. Im allgemeinen würde es auch genügen, bei Kenntnis einer oder einiger weniger Eigenschaften alle anderen Eigenschaften voraussagen zu können. Aus der einen oder den wenigen gemessenen Eigenschaften sollten dann Rückschlüsse auf die Struktur möglich sein.

Die vorliegende Abhandlung stellt einen ersten Versuch dar, dieses Ziel für die magnetischen Eigenschaften von Sinterkörpern, die aus einem ferromagnetischen Stoff bestehen (z. B. Eisen), zu erreichen. Als Ausgangspunkte für unsere Überlegungen bieten sich einerseits die Theorie der bezogenen Eigenschaften, von *G. F. Hüttig* (die sogenannte „Beta"-Theorie) und anderseits die Mischkörpertheorie an.

2. Die Theorie der bezogenen Eigenschaften.

Die „Theorie der bezogenen Eigenschaften" bietet die Möglichkeit, *verschiedene Eigenschaften*, die an einem Sinterkörper gemessen werden, dadurch miteinander zu vergleichen, daß nicht die Eigenschaftswerte

selbst, sondern die auf den kompakten Stoff bezogenen Eigenschaftswerte als sogenannte „Beta"-Werte in Relation gesetzt werden. Der Beta-Wert einer bestimmten Eigenschaft β_E ist definiert durch

$$\beta_E = \frac{E}{E_k}.$$

E bedeutet den am Sinterkörper gemessenen Eigenschaftswert, E_k den entsprechenden Eigenschaftswert des Stoffes, aus dem der Sinterkörper aufgebaut ist, aber im kompakten Zustande.

Es ist dadurch möglich, alle Eigenschaften unmittelbar miteinander zu vergleichen, wenn sie nur im leeren Raum den Wert Null und im kompakten Stoff einen definierten endlichen Wert haben.

Führt man außerdem den entsprechenden Beta-Wert der Dichte β_D ein (= Raumerfüllungsgrad, entsprechend der Konzentration bei Lösungen), so ergibt sich die Möglichkeit, auch die Eigenschaften *verschiedener Stoffe* miteinander zu vergleichen. Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse erfolgt am besten im „Beta-Diagramm", wo als Abszisse der Raumerfüllungsgrad β_D und als Ordinate die Beta-Werte der verschiedenen Eigenschaften aufgetragen werden.

Wesentlich für die Sinterkörper ist, daß eine bestimmte Eigenschaft durch Angabe des Raumerfüllungsgrades nicht eindeutig festgelegt ist — wie etwa durch Angabe der Konzentration die Eigenschaften einer Lösung bestimmt sind —, sondern daß die Eigenschaft noch durch die *Struktur* des Sinterkörpers maßgeblich beeinflußt wird. Eine bestimmte Eigenschaft ist also im Beta-Diagramm nicht durch eine Kurve festgelegt, sondern liegt, je nach der Struktur des Sinterkörpers, innerhalb eines sogenannten Eigenschaftsfeldes.

Eine eingehende Behandlung dieser Theorie findet sich bei *G. F. Hüttig* und *K. Torkar*[1] und bei *G. F. Hüttig, K. Adlassnig* und *O. Foglar*[2], so daß in diesem Zusammenhang dieser kurze Abriß genügen kann.

3. Die Mischkörpertheorie.

Ein Mischkörper ist ein Körper, der aus zwei Komponenten besteht, die sich gegenseitig weder lösen, noch chemisch verbinden, sondern bei dem die Komponenten in voneinander scharf getrennten Bezirken bestimmter geometrischer Form und gegenseitiger Lage vorliegen. Die Eigenschaften eines solchen Mischkörpers sind in der Mehrzahl von seiner Struktur abhängig. Es war insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, deren Abhängigkeit von der Struktur bereits ausführlich untersucht wurde *(R. Gans, H. C. Burger, K. Lichtenecker)*. Für unsere Zwecke

[1] Kolloid-Z. **115**, 24 (1949).

[2] *G. F. Hüttig, K. Adlassnig* und *O. Foglar*, The Physics of Powder Metallurgy, *W. E. Kingston*, S. 180. New York: McGraw-Hill Book Comp., Inc. 1951.

erscheint die Darstellung von *W. Doebke*[3] am meisten geeignet. Betrachtet man einen Mischkörper aus zwei elektrisch leitenden Komponenten M_0 und M_1 mit den spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten l_0 und l_1, so kann die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Mischkörpers nicht beliebige Werte annehmen, sondern sie kommt zwischen zwei Grenzen zu liegen, die im Ersatzschaltbild so zum Ausdruck kommen, daß die eine Grenze durch ideale Hintereinanderschaltung, die andere durch ideale Parallelschaltung der zu einem Stück zusammengefaßten Komponenten gegeben ist. Die Realitäten müssen dazwischen liegen. *W. Doebke* bringt dies durch Einführung einer „*Lagerungskonstanten*", die wir hier mit k bezeichnen wollen, zum Ausdruck. Diese Lagerungskonstante ist von der Struktur des Körpers abhängig und liegt zwischen $k = 0$ (ideale Serienschaltung) und $k = \infty$ (ideale Parallelschaltung). Die Leitfähigkeit des Mischkörpers stellt *W. Doebke* durch folgende Funktion dar:

$$l = l_0 \cdot \frac{l_1 (1 + 2k) - 2k\vartheta (l_1 - l_0)}{l_0 (1 + 2k) + \vartheta (l_1 - l_0)}, \tag{1}$$

wobei ϑ der Raumanteil der Komponente M_0 ist, in der M_1 eingebettet liegt.

$k = 1$ entspricht einer allseitig gleichmäßigen Orientierung; die *Doebke*sche Formel geht dann in andere bekannte Leitfähigkeitsformeln über.

Nach dieser Betrachtungsweise ist das k einerseits abhängig von der Form der Poren. Man kann durch rechnerische Überlegungen an Modellen zeigen, daß die Größe des k mit der Abplattung der Poren (Achsenverhältnis bei Poren in Form von Rotationsellipsoiden) symbat geht. Bei blättchenförmigen Poren (quer zur Stromrichtung) ist $k < 1$, bei nadelförmigen (in der Stromrichtung) ist $k > 1$, würfelförmigen Poren entspricht $k \approx 1$, kugelförmigen $k \approx 0{,}3$ usw. Außerdem wird, wie diese Rechnungen ebenso zeigen, k von der gegenseitigen Lage der Poren beeinflußt. $k = 1$ entspricht, wie schon erwähnt, einer isotropen Verteilung. Diesem Wert wird naturgemäß ein Sinterkörper bei langer und hoher Sinterung zustreben.

Das Ergebnis dieser Berechnungen für würfel- und kugelförmige Poren läßt sich vereinfacht durch die Beziehung darstellen:

$$\beta_L = K \cdot (1 - \alpha^{2/3}). \tag{2}$$

$K_{\text{Würfel}} \approx 1{,}1,$

$K_{\text{Kugel}} \approx 0{,}85,$

$\alpha =$ Volumsanteil der Poren $= 1 - \beta_D.$

[3] Z. techn. Physik **11**, 12 (1930).

4. Anwendung auf Sinterkörper.

Da ein Sinterkörper als ein Zweistoffsystem (z. B. Eisen—Luft) aufgefaßt werden kann, muß Formel (1) auch dafür anwendbar sein. Es ist dann $l_1 = 0$ zu setzen und $\vartheta = \beta_D$. Es ergibt sich daher

$$l = l_0 \cdot \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D}$$

oder, da $l/l_0 = \beta_L$ (β_L = = Beta-Wert der elektrischen Leitfähigkeit),

$$\beta_L = \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D}. \qquad (3)$$

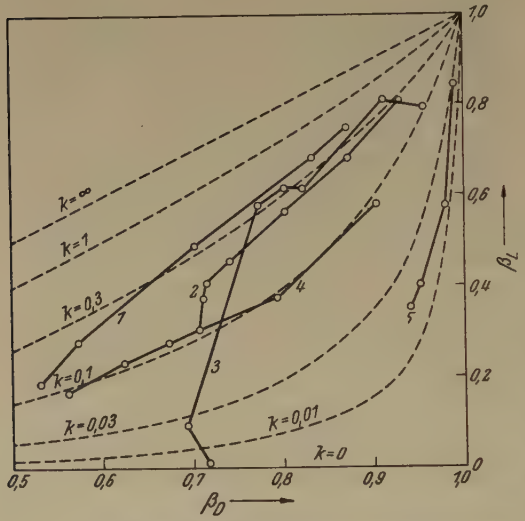


Abb. 1. Beta-Werte der elektrischen Leitfähigkeit im k-Netz nach *Doebke*.
Kurve 1: *Kupfer*, Preßdruck 0,7 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 600 bis 970° C (*K. Adlassnig* und *O. Foglar*).
Kurve 2: *Nickel*, Preßdruck 4 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 300 bis 1300° C (*G. Grube* und *H. Schlecht*).
Kurve 3: *Eisen*, Preßdruck 4 t/cm², Sintertemperaturen zwischen 20 bis 1300° C (*F. Schückher*).
Kurve 4: *Nickel*, ungepreßt, Sintertemperaturen zwischen 20 bis 1050° C (*W. Gerlach*).
Kurve 5: *Kupfer*, Preßdruck 15 t, heiß gepreßt, Preßtemperaturen zwischen 20 bis 600° C (*W. Trzebiatowski*).

Durch die Grenzen $k = 0$ und $k = \infty$ ist eine Abgrenzung des Eigenschaftsfeldes der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. In Abb. 1 ist der Verlauf der Leitfähigkeit für verschiedene k-Werte sowie Meßergebnisse verschiedener Autoren eingezeichnet. Die Kurven 1 bis 4 sind Isobaren (Preßlinge mit einem bestimmten Preßdruck auf verschieden hohe Temperaturen gesintert), Kurve 5 zeigt den Verlauf einer Heißpressung. Man beobachtet bei den Isobaren (mit Ausnahme der Kurve 4: ungepreßt!) zunächst einen Anstieg des k-Wertes, während der weitere Verlauf sich einer k-Kurve anschließt. Die Identität mit einer k-Kurve wird erreicht nach Sintern auf Temperaturen, bei denen eine merkliche Gitterdiffusion zu erwarten ist (z. B. bei Eisen ab 700° C). Von da ab ändert sich die Struktur des Preßlings nicht mehr wesentlich, während bis zu dieser Temperatur besonders durch das Abrunden der Poren und merkliche Änderung der Brückengüte und -breite zwischen den Teilchen eine wesentliche Änderung der Struktur erfolgt. Die Unregelmäßigkeiten bei der Kurve 3 sind durch die Umwandlungserscheinungen und durch Aufkohlung bei 1300° C im Kohleschiffchen (Abfall des letzten Meßpunktes) bedingt.

In Abb. 2 sind die Werte der elektrischen Leitfähigkeit von denjenigen Proben eingetragen, von denen auch die magnetischen Eigenschaften bestimmt wurden (vgl. Abb. 5 und 7). In Abb. 2 sind die Isothermen für 500, 750, 850, 1100 und 1300° C eingezeichnet, während in Abb. 1, Kurve 3, eine der Isobaren (Preßdruck 4 t/cm²) dargestellt ist. Die Isothermen in Abb. 2 gestatten einen unmittelbaren Vergleich mit den magnetischen Messungen in Abb. 5. Für die Erklärung des Verlaufes dieser Kurven gilt ebenfalls das vorhin Gesagte. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten der Isobaren zwischen 850 und 950° (Umwandlungspunkt) zeigen sich hier in den kleinen Höhenunterschieden der Isothermen.

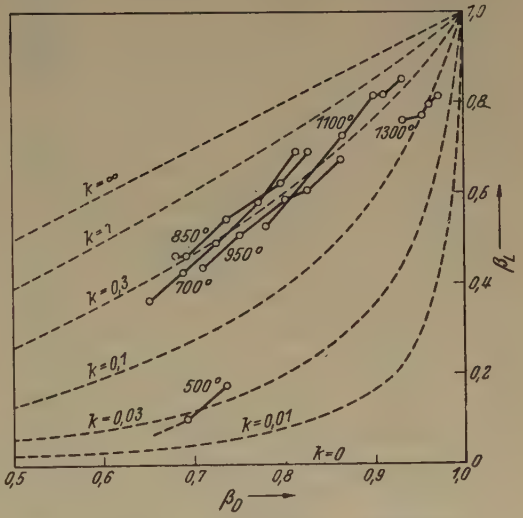


Abb. 2. Beta-Werte der elektrischen Leitfähigkeit im k-Netz nach *Doebke*. Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, 16 Stdn. gesintert bei 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C, Preßdruck: 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm², Isothermen, gemessen von *F. Schückher*.

5. Die Anwendung auf magnetische Meßgrößen.

a) Die Permeabilität.

Nachdem sich diese neue Darstellungsart bei der elektrischen Leitfähigkeit bewährt hat, wird versucht, sie auch auf magnetische Meßgrößen zu übertragen. Der Anschlußpunkt ergibt sich zwangsläufig: die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist — zunächst formal — gleichwertig mit der spezifischen magnetischen Leitfähigkeit, also der (statischen) Permeabilität μ. Dieselbe Gleichsetzung hat auch *W. Doebke* vorgenommen und mit seiner Formel die Permeabilitäten von Massekernen gut wiedergeben können. Ebenso hat *E. Flegler*[4] für die Permeabilität von Mischkörpern — auf einem anderen Wege — eine Beziehung für würfelförmige Isolierbereiche aufgestellt, die in unserer Schreibweise und auf Sinterkörper bezogen lautet:

$$\beta_\mu = 1 - \alpha^{2/3}.$$

Diese weitgehende Analogie mit unserer Formel (2) ermutigt ebenfalls zur Gleichsetzung:

[4] Private Mitteilung.

$$\underline{\beta_L = \beta_\mu}.$$

Daraus folgt

$$\beta_\mu = \frac{2\,k\,\beta_D}{1 + 2\,k - \beta_D} \tag{4}$$

eine Gleichsetzung, die nur im Beta-Diagramm durchgeführt werden kann! Zur Überprüfung dieser Beziehung (4) boten sich die Messungen von *R. Steinitz*[5] an. Er hat die Permeabilität von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern bei steigendem Preßdruck und immer gleicher Sintertemperatur (also Isothermen) gemessen. Als Vergleichswert (Eigenschaft des kompakten Zustandes) kann bei unseren Überlegungen aber nicht z. B. die Permeabilität von Armco-Eisen genommen werden, denn der Vergleichswert ist definitionsgemäß der Wert, den das Pulverteilchen selbst — gleichsam im vergrößerten Zustande — hat und nicht irgendein anderes geschmolzenes Material mit einem anderen Reinheitsgrad usw. Der Vergleichswert wird am ehesten richtig erhalten, wenn man eine Reihe von Meßpunkten mit zunehmender Dichte bis zum Wert $\beta_D = 1$ extrapoliert. Das Ergebnis der auf diese Art ausgewerteten Messungen von *R. Steinitz* zeigt Abb. 3.

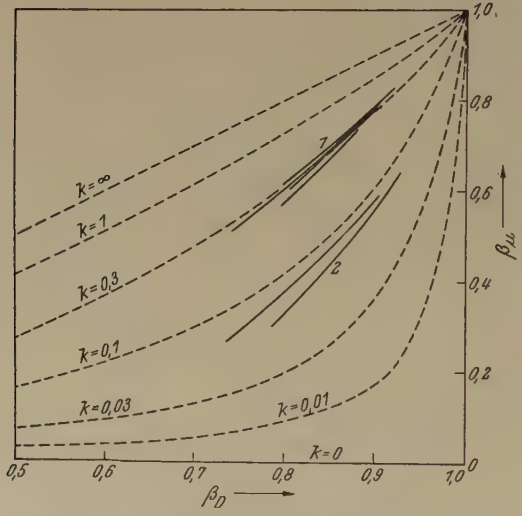


Abb. 3. Permeabilitäten (μ_{max}) von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern, Preßdruck zwischen 10 bis 50 t. s. i.
Kurven 1: Sintertemperatur 1250° C, Sinterdauer 24 Stdn.
Kurven 2: Sintertemperatur 1150° C, Sinterdauer 1 Std., gemessen von *R. Steinitz*.

Abb. 3 zeigt deutlich die von *R. Steinitz* angeführte Vermutung, daß die nur 1 Std. gesinterten Proben (Kurven 2) noch abgeplattete (deformierte) Poren haben ($k \approx 0{,}1$), während die 24 Stdn. gesinterten Proben (Kurven 1) bereits kugelförmige Poren aufweisen ($k \approx 0{,}3$). Nach diesen Überlegungen aber haben — im Gegensatz zu *R. Steinitz* — *alle* lang gesinterten Proben bereits ungefähre Kugelgestalt.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen steht die

[5] J. appl. Physics **20**, 712 (1949).

von *D. Polder* und *J. H. van Santen*[6] abgeleitete Grenzkurve für scheibchenförmige Poren, die identisch mit der k-Kurve $k = 0{,}02$ liegt, wobei allerdings nach unseren Überlegungen kein Grund für eine Grenze gegeben scheint.

b) Der innere Entmagnetisierungsfaktor.

Der innere Entmagnetisierungsfaktor N_i ist eine Größe, die maßgeblich von der Größe, Gestalt und Lagerung der Poren abhängig ist, so daß auch ein Zusammenhang mit der Lagerungskonstanten sehr wahrscheinlich erscheint. Dieser Zusammenhang läßt sich leicht aus der Formel (4) und den Beziehungen

$$\varkappa = \frac{\varkappa_a}{1 + \varkappa_a N_i}$$

und

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa \approx 4\pi\varkappa$$

berechnen. Es folgt

$$N_i \cdot \mu_a = 4\pi \cdot \left(\frac{1}{\beta_\mu} - 1\right) \quad (5)$$

bzw.

$$N_i \cdot \mu_a = 4\pi \cdot \left(\frac{1 + 2k - \beta_D}{2k\,\beta_D} - 1\right)$$

(μ_a = Anfangspermeabilität des kompakten Eisens). Diese Beziehung konnte nicht überprüft werden, da hier die N_i-Werte nicht gemessen werden konnten. Es war jedoch eine Abschätzung der Größe von N_i auf Grund der anderen gemessenen Größen möglich. Abb. 4 zeigt das k-Netz für das Produkt $N_i \cdot \mu_a$ (eine Eintragung in das Beta-Diagramm ist in diesem Falle nicht möglich) und die abgeschätzten Werte für Preßlinge aus Eisenpulver. Die zugehörigen Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen in denselben k-Bereichen wie die Punkte in Abb. 4.

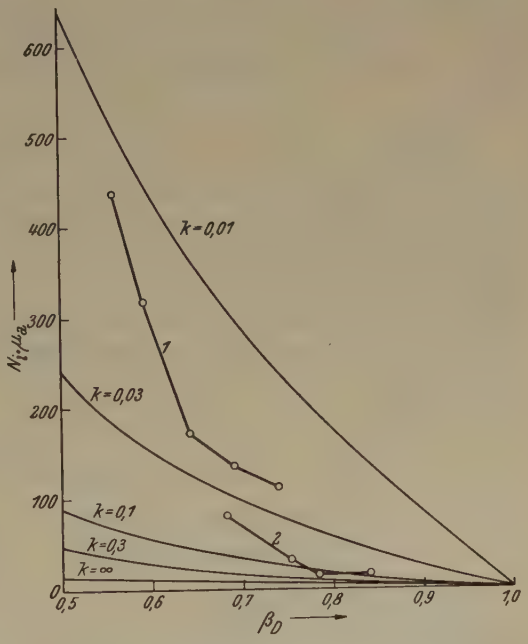


Abb. 4. k-Netz für das Produkt $Ni \cdot \mu_a$.
Kurve 1: Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, Preßdruck 0,5 bis 6 t/cm², Sintertemperatur 500° C.
Kurve 2: Preßlinge aus Elektrolyteisenpulver, Preßdruck 2 bis 6 t/cm², Sintertemperatur 500° C.
Das Produkt $N_i \cdot \mu_a$ ist abgeschätzt nach Messungen von *K. Torkar*.

Eine Überprüfung dieser Beziehung erscheint äußerst wünschenswert,

[6] Physica 12, 257 (1946).

da sich bei Übereinstimmung mit dem Experiment daraus unter anderem auch eine Möglichkeit einer einfachen Bestimmung von N_i ergeben könnte.

c) Die Sättigungsmagnetisierung.

Die Sättigungsmagnetisierung J_s ist bekanntlich eine skalare Größe, das heißt die spezifische Sättigung $= J_s/D$ ($D =$ Dichte) ist eine Konstante. Im Beta-Diagramm liegen die Meßpunkte daher auf der Diagonale

$$\beta_S = \beta_D = 1 - \alpha$$

($\beta_S =$ Beta-Wert der Sättigung), was auch durch das Experiment bestätigt wurde.

d) Die Remanenz.

Die Meßergebnisse der Remanenz zeigen im Beta-Diagramm einen der elektrischen Leitfähigkeit sehr ähnlichen Verlauf, so daß auch hier eine Beziehung zur Lagerungskonstante vermutet wird. Zum Zwecke einer Ableitung einer solchen wollen wir zunächst den Verlauf der Hysteresisschleife im II. Quadranten formal betrachten. Nimmt man diesen Verlauf als geradlinig an, so ergibt sich aus den geometrischen Verhältnissen

$$N_i = H_c \cdot \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_w}\right).$$

$R_s =$ scheinbare (gemessene) Remanenz,

$R_w =$ wahre Remanenz,

$H_c =$ Koerzitivkraft.

Man kann aber die Krümmung der Hysteresiskurve durch Einführung einer Konstanten K in obige Gleichung zum Ausdruck bringen:

$$N_i = H_c \cdot \left(\frac{1}{R_s} - \frac{K}{R_w}\right). \tag{6}$$

K ist von der Stärke der Krümmung abhängig und liegt zwischen 0 und 1. $K = 1$ entspricht einem geraden Verlauf, $K = 0$ einer Rechteckschleife. Die wirklichen Werte liegen meist bei $K = 0{,}7$ bis $0{,}9$. Gl. (6) kann daher, obwohl rein formal abgeleitet, alle möglichen in Betracht kommenden Hysteresisschleifen *näherungsweise* beschreiben. Die Krümmung ist aber sicherlich zu einem Großteil auch davon abhängig, wie hoch der Sättigungswert liegt. Bei einer hohen Sättigung und kleinen Koerzitivkraft (wie es hier in Betracht kommt) wird die Krümmung kleiner sein als im umgekehrten Fall. Dieser Zusammenhang läßt sich approximativ darstellen durch die Beziehung

$$K \approx \beta_S$$

(β_S = Beta-Wert der Sättigung). Anderseits gilt ebenfalls näherungsweise

$$H_c/R_w \approx 1/\varkappa_0$$

($\varkappa_0$ = Suszeptibilität des kompakten Eisens), so daß aus den Gl. (5) und (6) erhalten wird:

$$\beta_R \approx \frac{\beta_\mu}{1-\alpha\cdot\beta_\mu}$$

(β_R = Beta-Wert der Remanenz) bzw.

$$\beta_R \approx \frac{2\,k\,\beta_D}{1+2\,k\left(1-\beta_D+\beta_D^2\right)-\beta_D}. \tag{7}$$

Da diese Ableitung ohnehin nur eine Näherung darstellen kann, kann man auch den Klammerausdruck im Nenner der letzten Gleichung durch den Mittelwert 0,8 ersetzen, wonach dann folgt

$$\beta_R \approx \frac{2\,k\,\beta_D}{1+1{,}6\,k-\beta_D}. \tag{8}$$

Diese Gleichung läßt die Ähnlichkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit erkennen.

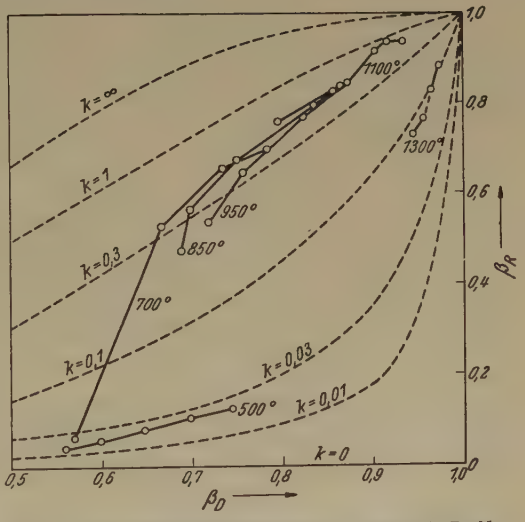


Abb. 5. Beta-Werte der Remanenz im k-Netz nach *Doebke*. Preßlinge aus Carbonyleisenpulver, 16 Stdn. gesintert bei 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C, Preßdruck: 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm², Isothermen, gemessen von *K. Torkar*.

In Abb. 5 sind die zur Remanenz gehörigen k-Kurven nach Gl. (7) eingezeichnet und außerdem die Meßergebnisse, die wir an Preßlingen aus Carbonyleisenpulver erhalten haben. Zahlenmäßig liegen die Beta-Werte der Remanenz über den β_L-Werten, aber die einander entsprechenden Punkte liegen bei denselben k-Werten, also die ab 700° C gesinterten Proben bei $k = 0{,}3$ (kugelförmige Poren) bzw. zwischen $k = 0{,}3$ und $k = 1$. Auch die Werte der auf 500° C gesinterten Proben liegen in identischen k-Bereichen. Ebenso zeigen die auf 1300° C gesinterten Proben einen ähnlichen Abfall wie bei der elektrischen Leitfähigkeit (hervorgerufen durch eine analytisch nachgewiesene Aufkohlung). Nur die Preßlinge selbst zeigen bei Remanenz und elektrischer Leitfähigkeit verschiedene Werte, was der durch das Pressen hervorgerufenen Anisotropie der Spannungsverteilungen zugeschrieben wird, die wohl die

Remanenz, aber nicht die elektrische Leitfähigkeit beeinflußt; in der Rechnung kommt dies jedoch nicht zum Ausdruck.

Zum Vergleich sind außerdem die von *R. Steinitz*[5] gemessenen Remanenzwerte — nach denselben Gesichtspunkten ausgewertet wie bei der Permeabilität — in Abb. 6 eingezeichnet. Es sind dies die identischen Proben, an denen auch die Permeabilität laut Abb. 3 gemessen wurde. Auch diese Kurven liegen — obwohl zahlenmäßig etwas höher — bei den gleichen k-Bereichen wie die Punkte der Permeabilität nach Abb. 3. Es ergeben sich somit daraus dieselben Gesichtspunkte.

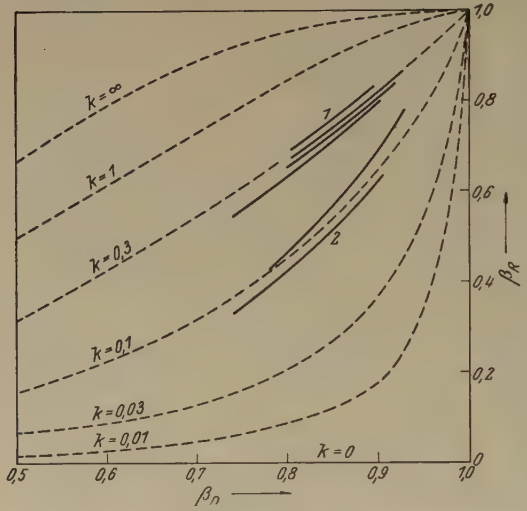


Abb. 6. Remanenz von Sinterkörpern aus verschiedenen Eisenpulvern, Preßdruck zwischen 10 bis 50 t. s. i. Kurven 1: Sintertemperatur 1250° C, Sinterdauer 24 Stdn. Kurven 2: Sintertemperatur 1150° C, Sinterdauer 1 Std., gemessen von *R. Steinitz*.

e) Die Koerzitivkraft.

Die Koerzitivkraft ist eine Größe, die mit den bisherigen Gedankengängen nicht in Einklang gebracht werden kann, da sie von der Form der Probe unabhängig sein sollte. Sie ist in erster Reihe abhängig von den inneren Spannungen, aber gerade diesen Einfluß wollen und können wir auch bei Sinterkörpern (nicht bei den Preßlingen selbst!) ausschalten. Trotzdem bietet sich in der Fremdkörpertheorie von *M. Kersten*[7] eine Möglichkeit, einen Einfluß der Poren (als unmagnetische Einschlüsse) vorauszusagen. Die *Kersten*schen Beziehungen lauten — in unserer Bezeichnungsart — für kugelförmige Poren bei Sinterkörpern aus Eisen:

$$H_c = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\alpha^{2/3}}{d} \tag{9a}$$

bzw. da

$$\alpha = \frac{\pi}{6} \cdot \left(\frac{d}{s}\right)^3$$

$$H_c = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\alpha^{1/3}}{s} \tag{9b}$$

[7] *M. Kersten*, Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese nnd der Koerzitivkraft. Leipzig: Verlag von S. Hirzel. 1944.

(d = Durchmesser der Poren, s = Zentralabstand der Poren). In Abb. 7 sind unsere Meßergebnisse für die Koerzitivkraft eingetragen, gemessen an denselben Proben, an denen auch die Remanenz (Abb. 5) gemessen wurde.

Die Gl. (9) haben sich ab der Sintertemperatur von 700° C bestätigt. Die bei 500° C gesinterten Proben und die Preßlinge liegen wesentlich höher. Für Preßlinge sind die *Kerstens*chen Formeln ohnehin nicht anwendbar

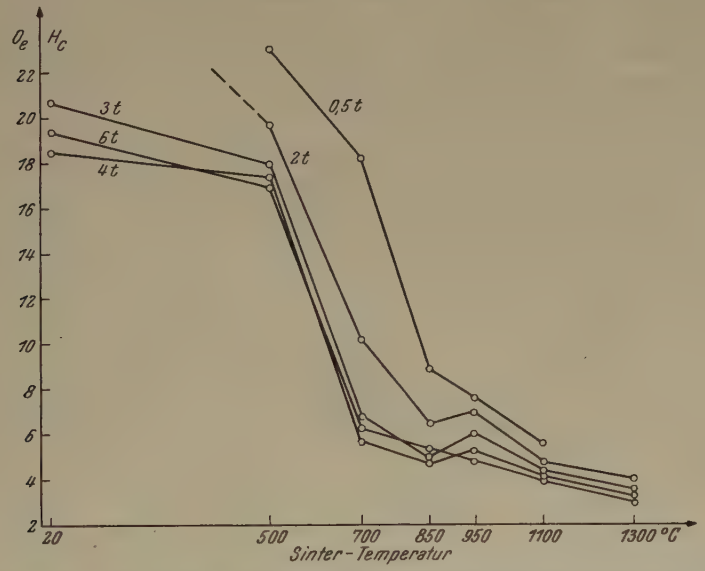


Abb. 7. Koerzitivkraft von Sinterkörpern aus Carbonyleisenpulver, aufgetragen gegen die Sintertemperatur; Sinterdauer 16 Stdn., gemessen von *K. Torkar*.

(Spannungen). Eine Erklärung, warum die 500°-Sinterlinge aber relativ hoch liegen, scheint durch die *Néel*sche Theorie der Koerzitivkraft gegeben.

L. Néel[8] nimmt an, daß die Poren nicht nur durch ihr bloßes Vorhandensein im Sinne *Kerstens* wirken (Änderung der Fläche der *Bloch*schen Wand bei gleichbleibender Wandenergie γ), sondern daß durch die Poren auch innere entmagnetisierende Felder (Streufelder) hervorgerufen werden, die die Koerzitivkraft beeinflussen. Nach seiner Theorie müßte für Sinterkörper aus Eisen gelten:

$$H_c = 360 \cdot \alpha. \tag{10}$$

Diese Beziehung hat sich für unsere Sinterkörper nicht bestätigt, wohl aber dürfte es dem Einfluß der Streufelder zuzuschreiben sein, daß

[8] C. R. Acad. Sci. Paris **223**, 141, 198 (1946).

die 500°-Sinterlinge — bei denen sich Spannungen schon ausgeglichen haben müssen — so hoch liegen, denn gerade diese Proben (und die Preßlinge) haben einen verhältnismäßig hohen Entmagnetisierungsfaktor N_i.

Es läßt sich also, besonders bei höher gesinterten Proben, auch die Koerzitivkraft aus den Porenverhältnissen voraussagen, wobei allerdings einschränkend bemerkt werden muß, daß zu kleine Poren (unter 0,1 μ) oder zu große Poren (über 10 μ) die Koerzitivkraft nicht mehr wesentlich beeinflussen, so daß solche Aussagen nur in günstig gelagerten Fällen möglich sind. Dementsprechend ist in solchen Fällen, ausgehend von der gemessenen Koerzitivkraft, auch eine Analyse der magnetisch wirksamen Poren möglich.

Experimenteller Teil.

Zur experimentellen Unterstützung der hier entwickelten Theorie wurden an Sinterkörpern aus Carbonyl- und Elektrolyteisenpulver magnetische Eigenschaften gemessen und an denselben Proben auch die elektrische Leitfähigkeit und die Schallgeschwindigkeit (Elastizitätsmodul) bestimmt (vgl. hierzu *F. Schückher*[9]). Das verwendete Carbonyleisenpulver hatte eine durchschnittliche Größe von 2,5 μ, das Elektrolyteisenpulver war uneinheitlicher, aber immer unter 60 μ. Der Kohlenstoffgehalt der gesinterten Proben war gering (0,05 bis 0,07%); die auf 1300° gesinterten Proben hingegen wiesen einen Kohlenstoffgehalt von 0,34% auf. Diese Aufkohlung ist vermutlich durch die verwendeten Kohleschiffchen bedingt (CO-Atmosphäre) und erfolgte, den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit nach zu schließen, vorwiegend an den Korngrenzen.

Das Pressen erfolgte in einer hydraulischen Presse mit folgenden Drucken: Carbonyleisenpulver 0,5, 2, 3, 4 und 6 t/cm²; Elektrolyteisenpulver 1, 2, 3, 4 und 6 t/cm² zu Stäbchen von zirka $4 \times 4 \times 60$ mm. Von diesen Preßlingen wurden jeweils 10 Parallelproben auf die Sintertemperaturen 500, 700, 850, 950, 1100 und 1300° C gebracht und in einer Wasserstoffatmosphäre 16 Stdn. in einem molybdänbeheizten Durchsatzofen gesintert. Fünf Parallelproben wurden dann für die magnetischen Messungen und fünf zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit und der Dichte verwendet.

Die Herstellung der Proben sowie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Schallgeschwindigkeit erfolgte im Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol. Von den magnetischen Größen wurde die Remanenz und die Sättigungsmagnetisierung bei den Edelstahlwerken Gebr. Böhler, Kapfenberg, mit einem Siemens-Spannungsmesserjoch bestimmt, während die Koerzitivkraft im magnetischen Laboratorium der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Graz mit einem Koerzimeter von *H. Neumann* (nach dem Prinzip der Kraftlinienbrechung) gemessen wurde. Es bestand bis jetzt noch nicht die Möglichkeit, an diesen Proben auch die Permeabilität und den inneren Entmagnetisierungsfaktor zu bestimmen. Die Permeabilitätsmessungen sollen jedoch nachgetragen werden.

Die Ergebnisse der Sättigungsmagnetisierung sind hier in den Einzelheiten nicht wiedergegeben. Die Werte liegen in der Darstellung des Beta-Diagramms auf der Diagonale, wie es auch erwartet wurde. Die beob-

[9] Dissertation, Universität Graz (1951).

achteten Werte der elektrischen Leitfähigkeit, der Remanenz und der Koerzitivkraft sind — ebenfalls in der Beta-Darstellung — in den Abb. 2, 5 und 7 wiedergegeben. Die Messungen an den Sinterkörpern aus Elektrolyteisenpulver sind besonders für die Sintertemperaturen über 700° den Werten für das Carbonyleisenpulver weitgehend ähnlich. Sie werden hier im einzelnen nicht wiedergegeben, da sich keine weiteren Anhaltspunkte daraus ergeben.

Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung der Theorie der bezogenen Eigenschaften einerseits und der Mischkörpertheorie von *W. Doebke* andrerseits wurde versucht, die magnetischen Eigenschaften von Sinterkörpern aus einem ferromagnetischen Stoff aus der Struktur des Sinterkörpers abzuleiten. Die dabei maßgebliche Größe ist die Lagerungskonstante k, die ein Charakteristikum der Struktur darstellt und bei deren Kenntnis die betrachteten Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Permeabilität, innerer Entmagnetisierungsfaktor und Remanenz — letztere näherungsweise — abgeleitet werden können. Ebenso sind Aussagen über die Sättigungsmagnetisierung und in günstigen Fällen über die Koerzitivkraft möglich. Ein Großteil der Ergebnisse konnte durch Messungen von *R. Steinitz* und eigene Messungen überprüft werden.

Wir möchten nicht versäumen auch an dieser Stelle Herrn Generaldirektor *Kurt Konrad Tanzer*, Graz, für die werktätige Unterstützung bei der Einrichtung unseres magnetochemischen Laboratoriums den wärmsten Dank auszusprechen.

Darstellung von Deuterothiophenen durch Wasserstoffaustausch.

Von

H. Schreiner.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Einleitung.

Die Darstellung von Deuteriumverbindungen des Thiophens, insbesondere des Tetradeuterothiophens, ist für die Strukturaufklärung dieses heterocyclischen fünfgliedrigen Dienringes wichtig. Bei der Substitution des Wasserstoffs im Thiophenmolekül durch Deuterium, das heißt durch Verdoppelung der Masse der Substituenten, wird das Schwingungsspektrum in bestimmter Weise beeinflußt. Die ramanspektroskopische Untersuchung gestattet den Frequenzübergang zu deuten und damit Aussagen über die Molekülstruktur zu machen (vgl. *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Schreiner*[1]).

W. Steinkopf und *M. Boetius*[2] beschreiben die Darstellung des Tetradeuterothiophens aus Tetrachlormercurithiophen und Deuteriumchlorid. Für die Zersetzung von $C_4S(HgCl)_4$ wird 18%ige schwere Salzsäure verwendet. Dieser Darstellungsweg wurde mit leichter Salzsäure überprüft und eine Wasserstoffbilanz aufgestellt (vgl. Tabelle 1).

0,25 g HCl, das sind 6,6% und 1,09 g H_2O, das sind 3,3% gehen bei der Rückgewinnung verloren. Wenn z. B. 35 g schweres Wasser zur Verfügung stehen, so können bei dreimaliger Wiederholung der Zersetzungsreaktion mit schwerer Salzsäure 5,8 g Tetradeuterothiophen erhalten werden. Jedoch muß die schwere Salzsäure von 10,26% wieder auf 18% gebracht werden. Die Salzsäure wurde in einer Ganzglas-

[1] Acta phys. Austriaca **1**, 373 (1948).
[2] Liebigs Ann. Chem. **546**, 208 (1941).

apparatur dargestellt (vgl. *A. Smits, G. J. Muller* und *F. A. Kröger*[3]). Das nach diesem Darstellungsverfahren erhaltene Thiophen zeigt sich wegen seiner nachträglich nicht mehr zu beseitigenden Fluoreszenz zur spektroskopischen Verwendung ungeeignet.

Tabelle 1.

Vor dem Versuch	Verbrauch	Nach dem Versuch
40,4 g HCl (18%ig)		35,65 g HCl (10,26%ig)
7,32 g HCl	3,41 g HCl	3,655 g HCl
33,08 g H_2O		31,99 g H_2O

M. Koizumi und *T. Titani*[4] beschreiben einen katalytischen Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und schwerem Wasser bei 150° C mit Platinschwamm, wobei angeblich 2,8 der 4 Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden. Diese Angabe ist fraglich, da der Schluß nur indirekt aus dem verbrauchten schweren Wasser gezogen wird und eine erhebliche Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat.

Die Anwendung pyrogener Synthesen ist prinzipiell möglich, indem z. B. Dideuteroacetylen bei 300° über Pyrit geleitet wird. Wie *W. Steinkopf* und *G. Kirchhoff*[5] gezeigt haben, bildet sich bei dieser Temperatur kein Benzol, jedoch sind in dem anfallenden öligen Reaktionsprodukt neben Thiophen eine Reihe von Verbindungen enthalten, die einen Deuteriumverlust bedeuten. Bei der gebotenen Sparsamkeit mit schwerem Wasser besitzen derartige Darstellungsverfahren in diesem Zusammenhang nur geringeres Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden Tetradeuterothiophen und teilweise deuterierte Thiophene durch Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure dargestellt.

Schüttelt man leichtes Thiophen mit 69%iger schwerer Schwefelsäure, so findet schon bei Zimmertemperatur ein Wasserstoffaustausch statt, wobei das Austauschgleichgewicht nach etwa 100 Stdn. nahezu erreicht wird. Die Säurekonzentration wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen mit 69% gewählt, da in diesem Fall die Sulfurierungsgeschwindigkeit des Thiophens vernachlässigbar klein ist. Es wurde auch leichtes Thiophen mit schwerem Wasser geschüttelt, doch konnte bei Temperaturen von 100° C und längerer Schütteldauer mit Hilfe der Dichtebestimmung kein Wasserstoffaustausch nachgewiesen werden. Falls es zu einem Austausch kommt, ist er jedoch so gering, daß er mittels der Dichtebestimmung nicht erfaßbar ist.

[3] Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 178 (1938).
[4] Bull. chem. Soc. Japan **13**, 95 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 42.
[5] Liebigs Ann. Chem. **403**, 1 (1914).

Der oben beschriebene Wasserstoffaustausch findet bei allen ähnlichen Substitutionen statt. Bei niederen Konzentrationen sind die H^+- bzw. D^+-Ionen, welche sich in der Nähe des Wasserstoffatoms des Ringes befinden, zum direkten Austausch befähigt. Bei höheren Konzentrationen wird einerseits der Wasserstoffaustausch rascher verlaufen, anderseits bestehen durch die Anwesenheit mehrerer sulfurierender Gruppen für eine Substitution günstige Bedingungen. Eine einmal getätigte C—SO_3H-Bindung wird infolge ihrer größeren Stabilität für einen Austausch gegen H oder D nicht mehr in Frage kommen.

Man kann sich vorstellen, daß die Sulfurierung an derjenigen Stelle des Ringes vor sich geht, welche gerade am Wasserstoffaustausch beteiligt ist, es wäre aber auch denkbar, daß durch die Austauschreaktion an einer anderen Stelle des Ringes die Aktivierungsenergie für die Sulfurierung herabgesetzt wird, wodurch eine Substitution begünstigt würde.

Ganz allgemein läßt sich aussagen, daß der Wasserstoffaustausch durch die gleichen Einflüsse beschleunigt oder verzögert wird, wie die Substitution selbst (z. B. Sulfurierung).

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsstoffe.

a) Thiophendarstellung und Reinigung. Das Ausgangsthiophen wurde nach *C. Weygand*[6] aus Natriumsuccinat und Phosphortrisulfid synthetisiert. Das Reaktionsprodukt wurde wasserdampfdestilliert, mit KOH getrocknet und über Natriumsulfat im Stickstoffstrom 3mal fraktioniert. Diese Substanz ergab das nachfolgende Ramanspektrum (aufgenommen im Physikal. Institut der Technischen Hochschule in Graz; vgl. *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Schreiner*, loc. cit.)

Aufnahme N 3692:

ω = 312 (1 *b d*); 450 (4); 557 ($^1/_2$); 604 (12); 650 (3 *d*); 686 (2 *d*); 746 (7); 834 (14); 864 ($^1/_2$); 1032 (13); 1079 (13); 1357 (13); 1407 (14); 2090 (0); 2238 (1 *b d*); 3078 (1—2); 3115 (5).

Die Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen ist gut; die mit einem Ring bezeichneten Frequenzen gehören einer Verunreinigung an. Wahrscheinlich sind es ungesättigte Schwefelverbindungen, die bei der Synthese entstanden sind und durch bloße Fraktionierung nicht abtrennbar waren. An Hand der Frequenzen sind sie kaum zu identifizieren.

Eine Thiophenreinigung über die Chlormercuriverbindungen[7, 8] und nachherige Zersetzung mit Salzsäure liefert ein Produkt, welches sich infolge Dunkelfärbens bei Belichtung für eine Ramanuntersuchung wenig eignet.

Eine völlige Abtrennung der oben beschriebenen Verunreinigungen vom Thiophen erreicht man durch Schütteln mit Schwefelsäure. Die Konzentration derselben wurde so gewählt, daß wohl die Verunreinigungen, nicht aber das

[6] *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst. 1938.

[7] *O. Paolini* und *B. Silbermann*, Gazz. chim. ital. **45**/II, 385 (1915).

[8] *W. Steinkopf* und *A. Kollingstad*, Liebigs Ann. Chem. **532**, 288 (1937).

Thiophen davon angegriffen werden. Sie liegt bei 70%. Im folgenden ist das Spektrum eines so gereinigten Thiophens wiedergegeben:

Aufnahme N 3693:

ω = 448 (4); 498 (0); 564 ($^1/_2$); 603 (8); 684 (2 *d*); 746 (6); 831 (12); 863 (2); 893 (0); 1030 (11); 1077 (11); 1356 (11); 1404 (12); 3077 (0 *d*); 3108 (3).

Aufnahmen A 353 und A 354:

ω = 453 (3); 565 (1); 595 ($^1/_2$??); 606 (9); 688 (1—2 *d*); 750 (5 *d*); 824 (1); 835 (11—12); 868 (1—2); 904 (1); 1033 (10—11); 1080 (10—11); 1132 (1—2); 1348 ($^1/_2$?); 1359 (10—11); 1390 (?); 1406 (12); 2998 (2); 3073 (8 *d*); 3084 (8 *d*); 3110 (13).

Wie das Ramanspektrum zeigt, erhält man durch die Reinigung mit Schwefelsäure ein sehr reines Thiophen; die Frequenzen, die bei der Aufnahme N 3692 verschiedenen Verunreinigungen zugeordnet wurden, treten nach der Reinigung nicht mehr auf. Dieses Präparat wurde mehrere 100 Stdn. belichtet, ohne sich zu verändern.

b) Deuteriumoxyd. Dieses stammt von der Norsk Hydro-Elektrisk, γ_D = 0,9965 (Atombruch, bezogen auf den Gesamtsauerstoff); d_4^{20} = 1,10504.

2. Darstellung der schweren Schwefelsäure.

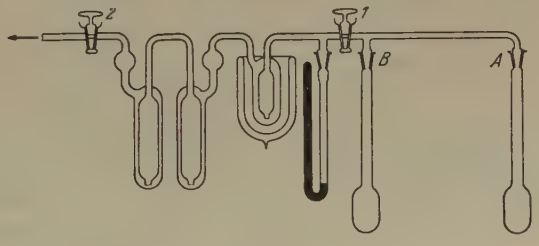


Abb. 1.

Die Apparatur besteht aus 2 Normalschliffkölbchen, die im Abstand von zirka 20 cm mit einem Glasrohr von 10 mm innerem Durchmesser verbunden sind, zwei Vakuumhähnen, einem Manometer, Kältefalle und zwei mit konz. Schwefelsäure gefüllten, gegeneinander geschalteten Waschflaschen (s. Abb. 1). Die Schliffe und Hähne sind mit teilweise hydratisiertem P_2O_5 gedichtet, das durch Hinzufügen desselben Wassers, welches für die Darstellung der Schwefelsäure Verwendung fand, dargestellt wurde. Die im Vak. ausgeheizte Apparatur wird durch Hahn *2* belüftet, wobei die Luft beim Passieren der Schwefelsäure-Waschflasche vorgetrocknet wird. Nach dem Durchstreichen der Kältefalle (— 78° C) enthält die einströmende Luft nach *Angerer*[9] 10^{-9} mg Feuchtigkeit im Liter. An Schliff *A* befindet sich das SO_3-Vorratskölbchen, an *B* ein leeres Kölbchen. Nach Abkühlen von *A* auf — 78° C wird evakuiert und der Hahn *1* geschlossen. Darauf wird das SO_3-Vorratsgefäß von einem zirka 50°-Wasserbad umgeben und das Kölbchen *B* auf 0° C gekühlt. Ist ungefähr die gewünschte Menge SO_3 überdestilliert, so wird wieder mit trockener Luft belüftet und das Kölbchen *B* gewogen. Aus dem Gewicht des SO_3 wird diejenige Menge schweres Wasser weniger 0,1 bis 0,2 g in ein Kölbchen eingewogen, die mit dem ersteren die gewünschte Säurekonzentration von 69 Gew.-% ergibt. Beide Gefäße werden

[9] *E. v. Angerer*, Technische Kunstgriffe, 5. Aufl., S. 80.

auf — 78° C gekühlt, die Apparatur evakuiert und nach Schließen des Vakuumhahnes *1* das gefrorene Wasser aufgetaut und das SO_3 auf das Wasser destilliert. Nach Wägen des Kölbchens wird das fehlende schwere Wasser hinzugewogen.

3. Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure.

Gewogene Mengen Thiophen und schwere Schwefelsäure (69%ig) werden bis zur Erreichung des Austauschgleichgewichtes bei Zimmertemp. heftig geschüttelt, wofür etwa 4 Tage notwendig sind. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn nach dem Versuch das Verhältnis von Protonium (H^1) zu Deuterium (H^2) sowohl im Thiophen als auch in der Schwefelsäure gleich ist. Wird der Versuch vor dem Erreichen des Gleichgewichtes abgebrochen, so wird von „Einstellung" gesprochen. Der Deuteriumgehalt wird durch den Atombruch γ_D ausgedrückt. Es ist dies das Verhältnis Atome Deuterium zu den Gesamtwasserstoffatomen (Protium und Deuterium). Der jeweilige Deuteriumgehalt wurde aus der pyknometrisch bestimmten Dichte ermittelt (vgl. *H. Schreiner*[10]), unter Verwendung der linearen Beziehung zwischen dem Deuteriumgehalt und der Dichte (vgl. *Leonard*, *Weldon* und *Wilson*[11]). Die Dichte des Ausgangsthiophens mit dem zwangsläufigen Isotopenanteil an Deuterium $\gamma_D = 0{,}00017$[12] wurde bestimmt, sie beträgt $d_4^{20} = 1{,}06462$. Für Thiophen mit einem $\gamma_D = 0$ errechnet sich daraus $d_4^{20} = 1{,}06461$. Die Dichte des Tetradeuterothiophens ($\gamma_D = 1$) beträgt nach *Steinkopf*, *Boetius*[2] $d_4^{20} = 1{,}11382$. Die Trennung des Thiophens von der Schwefelsäure wurde durch Destillation im geschlossenen evakuierten Raum in der oben beschriebenen Apparatur vorgenommen. Wenn sich das Kölbchen auf — 36° C erwärmt hat, wird das Thiophen von den an der Glaswand festgefrorenen Eiskristallen durch Abgießen getrennt. Der Sulfurierungsverlust während des Austausches ist kleiner als 1%. Die Restsäure kann für die Anfangsstufe eines neuen Ansatzes Verwendung finden. Die „Einstellungen" bei Zimmertemp. waren bei 48stündigem Schütteln 93,5%, bei 70stündigem etwa 99% des Austauschgleichgewichtes. Bei 40° C konnte schon nach 30 Stdn. Schütteldauer das Gleichgewicht zu 99% erreicht werden. Bei 4maligem Austausch wurde ein Produkt $\gamma_D = 0{,}967$ erhalten.

Teilweise deuterierte Thiophene.

Obwohl diese Darstellungsart nur im Falle des Tetradeuterothiophens ein homogenes Reaktionsprodukt verspricht, wurden auch Zwischenprodukte mit einem γ_D von 0,25, 0,50 und 0,75 hergestellt. Ein Deuteriumgehalt von 0,25 entspricht für den Fall, daß eine reine Verbindung erhalten wird, einem Monodeuterothiophen. Der ramanspektroskopische Befund zeigt, daß diese Darstellungsart z. B. kein reines 2-C_4H_3DS (in jedem Thiophenmolekül ist ein Wasserstoff in α-Stellung durch Deuterium ersetzt) liefert, sondern daß es etwas C_4H_4S und 2,5-$C_4H_2D_2S$ enthält. Wie beim chemischen Verhalten des Thiophens bei anderen Substitutionen, so wird auch hier bevorzugt in α-Stellungen ausgetauscht. Schon bei einem $\gamma_D = 0{,}36$ war ramanspektro-

[10] *H. Schreiner*, Mikrochemie (im Druck).

[11] *L. H. P. Weldon* und *C. L. Wilson*, J. chem. Soc. London **1946**, 235.

[12] *J. A. Swartout* und *M. Dole*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2025 (1939).

skopisch kein leichtes C_4H_4S mehr nachweisbar. Obwohl man im Falle eines Produktes $\gamma_D = 0{,}50$ am ehesten ein homogenes 2,5-$C_4H_2D_2S$ erwarten würde, wurden auch hier Mono- und Tri-deuterothiophen nachgewiesen. Absolut reine partiell deuterierte Thiophenverbindungen kann man nur über die entsprechenden Chlormercuriverbindungen und darauffolgende Zersetzung mit schwerer Salzsäure erhalten, die aber, wie oben erwähnt, eine schwer zu beseitigende Fluoreszenz zeigen und sich bei Belichtung dunkel färben. Die folgende Tabelle 2 enthält die gemessenen physikalischen Konstanten der hergestellten Deuterothiophene.

Tabelle 2.

γ_D	d_4^{20}	n_D^{20}	Kp. °C	bei mm Druck
0,00017	1,06462	1,5282	83,4	732,3
0,162	1,07257	1,5280	82,9	729,8
0,24	1,07624	1,5277	83,2	733,8
0,336	1,08114	1,5278	82,5	730,3
0,506	1,08951	1,5273	82,8	732,0
0,732	1,10062	1,5262	82,65	732,9
0,92	1,10988	1,5261	82,55	733,3
0,967	1,11220	1,5267	82,3	732,4

Zusammenfassung.

Die einzelnen Darstellungsmöglichkeiten für Tetradeuterothiophen wurden überprüft. Die Darstellung wurde schließlich durch wiederholten Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und 69%iger schwerer Schwefelsäure ausgeführt. Das Austauschgleichgewicht wurde anfänglich bei Zimmertemperatur und einer Schütteldauer von 100 Stdn., später bei 40° C und 30stündiger Schütteldauer nahezu erreicht. Es wurde auch die Darstellung von partiell deuterierten Thiophenen durchgeführt, doch konnten keine homogenen Reaktionsprodukte erhalten werden. So enthält z. B. ein Präparat mit einem Deuteriumgehalt entsprechend dem Dideuterothiophen auch Mono- und Trideuterothiophen.

Glimmlichtelektrolyse XVII.

Untersuchungen über die Ursache zum Überschuß des Wasserstoffes bei der Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen.

Von

H. Wirth und A. Klemenc.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 21. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

In der Abhandlung XV[1] ist gezeigt worden, daß sich bei der Glimmlichtelektrolyse stets ein vorerst unerklärbarer Überschuß an Wasserstoff ergibt, unabhängig vom Elektrolyten; untersucht wurden verdünnte Schwefelsäure, 1 n $NaHCO_3$ und 1 n KOH. Während in den erstgenannten Lösungen stets Oxydationsprodukte gebildet werden und vielleicht gerade diese zusätzlichen Vorgänge die Ursache zur Bildung des Wasserstoffüberschusses sein könnten, ist dies bei der Lauge nicht der Fall; hier entstehen in Lösung nur winzige Mengen feststellbarer Oxydationsprodukte. Es war deshalb gerade in diesem Falle notwendig anzunehmen, daß sich neben den faßbaren Oxydationsprodukten allgemein im System noch ein Oxydationsprodukt bilden müßte, das sich mit gewöhnlichen Methoden nicht erfassen läßt. Ist nämlich R der Sauerstoff aufnehmende Teil, bildet sich nach der Gleichung $R + H_2O = RO + H_2$ sein Oxydationsprodukt und ist RO analytisch nicht faßbar, so ergibt sich ein Überschuß an Wasserstoff.

Als Stoff, der analytisch nicht faßbar wäre, wurde eine Verbindung $H_2O^+ \cdot OH^-$ in der Lösung angenommen. Deren Bildung wurde thermodynamisch, soweit man dies errechnen konnte, für möglich gefunden. Unter diesen Umständen war es notwendig geworden, weitere Beweise für die Existenz der fraglichen Verbindung aufzufinden.

---

[1] *A. Klemenc*, Mh. Chem. 78, 243 (1946).

Experimentelles.

Zuerst wurden die in der genannten Abhandlung angegebenen apparativen Anordnungen verbessert, die Arbeitsweise aber vorerst beibehalten. Die bisher verwendeten Analysenmethoden wurden durch Blindversuche überprüft, und zwar sowohl für Gase als auch für die Lösungen. Es ist neuerlich besonders untersucht worden, ob bei der Elektrolyse Ozon gebildet wird. Dessen Bildung könnte eine Ursache zum Wasserstoffüberschuß sein; in die *Töpler*-Pumpe gelangendes Ozon kann das Quecksilber oxydieren und so einen Sauerstoffverlust, das heißt einen Wasserstoffüberschuß ergeben. Es zeigt sich jedoch, daß unter den Bedingungen unserer Versuche im abgepumpten Gas kein Ozon enthalten ist. Es konnte niemals in den Wäschern *W* (Abb. 1), zwischen Elektrolysengefäß und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet, die eine wäßrige Kaliumjodidlösung enthalten, Jod nachgewiesen werden. In den folgenden Tabellen sind einige der Versuche angegeben.

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Elektrolyt	Akt. Sauerstoff in Lösung	cm^3 Gas	Knallgas à	cm^3 H_2-Übersch.	% H_2-Übersch.
1	2 n H_2SO_4....	24,5	156	980	7,3	4,3
2	2 n H_2SO_4....	15,0	145	111	3,0	2,0
3	2 n H_2SO_4....	15,9	149	68,4	44,8	30,0
4	2 n H_2SO_4....	11,5	165	132	6,7	4,0
5	2 n H_2SO_4....	13,7	155	121	4,0	2,6
6	2 n H_2SO_4....	11,0	145	110	13,0	9,0
7	2 n KOH.....	0	98,6	80,0	18,6	18,8

Es war nun notwendig, sowohl die Analysen der Lösungen als auch die Gasanalysen viel weiter zu verfeinern, als dies bisher der Fall war.

1. Untersuchungen der Lösungen. Aus oben schon angegebenen Gründen haben wir verdünnte Lauge verwendet. Zu diesem Zwecke wurde das verwendete Wasser vor Beginn der Versuche luftfrei gekocht, mit etwas Kalilauge leitend gemacht und mehrere Stdn. der Glimmlichtelektrolyse unterworfen. Hierauf wurde es in einem Kolben mit Manometer unter Vak. eingeschmolzen. Der Druck im Kolben entspricht nun dem Dampfdruck des Wassers bei der entsprechenden Temperatur. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° müßte nun, falls sich Gas entwickelt hat, der Druck im Kolben gestiegen sein, was niemals der Fall war: demnach wird in der Lösung kein Sauerstoff abgespalten; wenn eine Verbindung vorhanden wäre, so müßte sie bei 100° vollständig beständig sein. Dann aber müßte sie sich abdestillieren lassen, wenn sie nicht einen zu hohen Siedepunkt hätte, was nicht zu erwarten ist.

2. Die Bestimmung der Dichte. Die gewöhnlichen Pyknometermethoden können nicht mehr verwendet werden, dazu ist der zu erwartende Unterschied, reines Wasser — abdestilliertes Wasser nach der Elektrolyse — viel zu klein. Wir haben die Methode des Schwebekörpers[2] angewendet, die einen Dichteunterschied von 10^{-6} g cm^{-3} zu messen gestattet. Wir konnten in der zum Messen bestimmten Anordnung einen Gehalt von 0,01 Vol.-% Wasserstoffperoxyd noch scharf nachweisen. Im Wasser der elektrolysierten

[2] *E. S. Gilfillan* und *M. Polanyi*, Z. physik. Chem., Abt. A **166**, 255 (1933).

Lösung konnten keine Dichteunterschiede gegen destilliertes Wasser nachgewiesen werden; der Gehalt an gebildeten Oxydationsprodukten könnte nur kleiner als 10^{-6} g cm^{-3} sein.

3. Der Brechungsindex. Eine sehr empfindliche Methode ist die Ermittlung der Brechung mit Hilfe eines Flüssigkeitsinterferometers. Die Methode ist äußerst genau; nur bei peinlicher Sauberkeit beim Arbeiten (Destillation der Lösung und des zum Vergleich verwendeten Wassers im Vak., Ausschluß von Hahnfett) konnten eindeutige Ergebnisse erzielt werden (verwendet wurde ein Flüssigkeitsinterferometer mit 1 m Strahlengang der Firma Zeiß, Jena). Auch hier zeigte sich, daß keine fremden Bestandteile in der elektrolysierten Lösung vorhanden sind. Ihr Gehalt müßte kleiner als etwa 10^{-6} g cm^{-3} sein.

Gasanalyse. Bei den bisherigen Versuchen wurde immer dann ein höherer Überschuß an Wasserstoff gefunden, wenn das mit der *Töpler*-Pumpe abgesaugte Gas nicht genügend tiefgekühlt wurde. Es wurde nun zwischen der *Töpler*-Pumpe und dem Elektrolysengefäß ein System von etwa drei großen Ausfriergefäßen (etwa 50 cm^3 fassend) eingeschaltet. Die ersten zwei wurden mit Kohlensäureschnee, das letzte mit flüssiger Luft gekühlt. Um das Überströmen des Gases in die *Töpler*-Pumpe noch weiter zu verlangsamen, wurde noch eine sehr enge Kapillare V in das System eingeschaltet, Hahnfett möglichst ausgeschaltet, die Metallschliffe S des Elektrolysengefäßes E wurden versilbert.

Von dem unter solchen Bedingungen gewonnenen Gas wurde die Gasanalyse nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt. Teil a: Es wurde nach der gewöhnlichen Methode (Explosion des Gasgemisches) gearbeitet. Teil b: Der Sauerstoff wird durch Absorption mit frisch bereiteter Pyrogallollösung entfernt und das restliche Gas, Wasserstoff + Stickstoff, durch Dichtebestimmung mit der Gaswaage analysiert. Teil c: Es wurde die Dichte der Gasmischung bestimmt, dann die Absorption des Sauerstoffes durchgeführt und vom restlichen Gas (Wasserstoff + Stickstoff) abermals die Dichte bestimmt.

Wir verwendeten eine Gaswaage nach *A. Stock* (Bauart *Fuess*, Berlin). Sie hatte eine Empfindlichkeit von etwas weniger als 0,1 g/m^3, war also für unsere Untersuchungen hinreichend genau. Die zu analysierenden Gase wurden stets vollkommen trocken zur Messung gebracht.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse wieder; auf die rechnerische Auswertung der Messungen wird nicht eingegangen. Bei der Berechnung des Wasserstoffüberschusses wurde der geringe Sauerstoffgehalt, der aus der Luft stammt, der sich ja aus dem bestimmten Stickstoffgehalt ohne weiteres ergibt, berücksichtigt.

Tabelle 2.

		% O_2	% H_2	% N_2	% H_2-Überschuß	
a	Explosionspipette	32,2	65,8	2,0	+ 2,4	
b	Sauerstoffabsorption und Dichtebestimmung nach der Absorption	32,8	65,2	2,0	+ 0,6	
b′		33,4	64,6	2,0	— 1,2	+ 0,6
c	Dichtebestimmung vor und nach der Absorption	33,2	64,8	2,0	— 0,6	

Die Berechnung der in b, b′ und c enthaltenen Dichtebestimmungen sind mit Fehlern behaftet, die sich bei der Sauerstoffabsorption in der

Pyrogallollösung ergeben. Fehler bei der Dichtebestimmung sind im Verhältnis dazu verschwindend klein. Das trocken zur Absorption gelangende Gas hat nach der Absorption den Wasserdampfdruck der Pyrogallollösung. Berücksichtigt man dies, so erhält man die Werte der Reihe b′.

Es zeigt sich mithin, daß die Analysen mit der Explosionspipette mit erheblichen Fehlern belastet sind. Ferner aber, und das ist das Wichtigste, sieht man, daß die anderen zwei Methoden eindeutig ergeben, daß kein Wasserstoffüberschuß vorliegt, wenn die eingangs erwähnten Vorkehrungen getroffen werden. Die Streuungen liegen alle innerhalb der Ausmaße der möglichen Fehlerquellen.

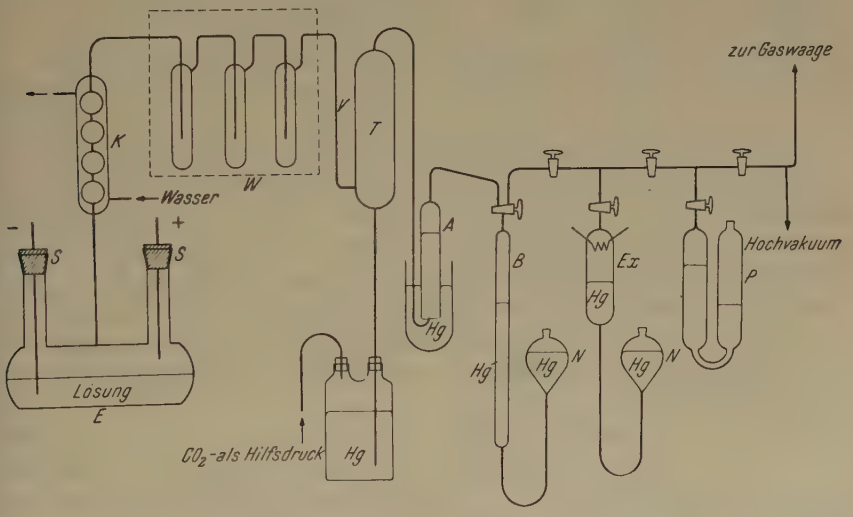


Abb. 1. *E* Elektrolysengefäß, *s* versilberte Metallschliffe. Das entwickelte Gas streicht durch den Kühler *K*, durch das System *W* von drei Kühlfallen, durch die sehr enge Kapillare *V*, bevor es in die *Töpler*-Pumpe *T* tritt. Das Gas wird in *A* aufgefangen, in *B* abgemessen, in *Ex* wird das Knallgas bestimmt, in *P* der Sauerstoff mit Pyrogallol absorbiert.

Bemerkungen.

1. Es sind eine Reihe von Beobachtungen über die Lebensdauer der Wasserstoffatome und der OH-Molekel bekannt, die man zu einer Klärung des bisher gefundenen Überschusses an Wasserstoff verwenden kann[3]. Doch ist die Bildung dieser Molekelarten unter den Bedingungen unserer Versuche besonders eigenartig und vor allem hat man wesentlich höhere Drucke als in den angegebenen Untersuchungen. Man kann deshalb nur ungefähr absehen, was geschehen könnte.

[3] *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. **113**, 199 (1924). — *K. F. Bonhoeffer* und *T. G. Pearson*, Z. physik. Chem., Abt. B **14**, 1 (1931). — *O. Oldenberg*, J. chem. Physics **3**, 266 (1935). — *E. Böhm* und *K. F. Bonhoeffer*, Z. physik. Chem. **119**, 385 (1926). — *K. K. Geib* und *P. Harteck*, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 1 (1934).

Es ist ohne weiteres möglich, daß die OH-Radikale und atomarer Wasserstoff mit dem Knallgas und dem Wasserdampf in die *Töpler*-Pumpe gelangen. Hier kann nun das Hydroxyl in Berührung mit dem feuchten Quecksilber dieses direkt oder über intermediäre Bildung von Wasserstoffperoxyd oxydieren. Wenn nur atomarer Wasserstoff in die *Töpler*-Pumpe gelangt, so kann dieser nach folgenden Gleichungen Wasserstoffperoxyd bilden:

$$\begin{cases} (1) & H + O_2 & OH + O \\ (2) & 2\,OH & H_2O_2 \end{cases}$$

oder

$$\begin{cases} (3) & H + O_2 & HO_2 \\ (4) & HO_2 + H & H_2O_2 \end{cases}$$

Die Reaktion (3) ist eigentlich nur bei tiefen Temperaturen (30 bis 150° K) anzunehmen. Daß aber atomarer Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff auch bei höherer Temperatur Wasserstoffperoxyd bildet, oder zumindest auf Quecksilber oxydierend wirkt, ist durchaus möglich; es beruht ja sogar eine Methode zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd auf der Reduktion von molekularem Sauerstoff mit kathodisch entwickeltem Wasserstoff. Atomarer Sauerstoff ist im Gas nicht anzunehmen, da er sehr rasch mit molekularem Sauerstoff Ozon bildet; letzteres entsteht nicht (s. oben).

2. Nun wäre noch eine Erklärung dafür zu geben, daß bei unseren Versuchen ein Wasserstoffüberschuß dann nicht gefunden werden konnte, wenn eine Kühlfalle zwischen Entladungsgefäß und *Töpler*-Pumpe eingeschaltet worden ist. Es ist anzunehmen, daß OH sowohl als auch H in der Kühlfalle zu Wasser rekombinieren, bzw. falls Peroxyd entstanden sein sollte, könnte dieses durch einen Überschuß an atomarem Wasserstoff, der bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr stark an der Wand adsorbiert wird, zerstört werden. Die Tatsache, daß in der Kühlfalle niemals Peroxyd nachzuweisen ist, könnte man auch mit dem von *Geib* und *Harteck*[4] gefundenen Verhalten in Zusammenhang bringen, daß die Reaktion $H + O_2$ immer nur dann zu Wasserstoffperoxyd führt, wenn man die Reaktion bei der Temperatur der flüssigen Luft ablaufen läßt; bei — 80° entsteht nur Wasser. In unserem Falle befand sich aber vor der Kühlung mit flüssiger Luft immer noch mindestens eine Kühlfalle mit Kohlensäurekältemischung, da die großen Mengen kondensierenden Wasserdampfes sonst die Kühlung unwirksam gemacht hätten.

Es ist jedenfalls zu beachten, inwieweit der große Überschuß an Wasserdampf zur Stabilisierung, das heißt zu einer längeren Lebensdauer der Atome Wasserstoff und des Hydroxyls beitragen könnte.

[4] *K. K. Geib* und *P. Harteck*, Z. physik. Chem., Abt. A **170**, 1 (1934).

Doch liegen zur Zeit darüber noch keine Untersuchungen vor. Anscheinend kommt es nicht zur Bildung einer beständigen Verbindung $H_2O \cdot OH$.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die früher aufgefundenen Werte für den Überschuß an Wasserstoff bei der Elektrolyse wäßriger Elektrolytlösungen sich sehr stark vermindern, wenn die abgepumpten Gase, bevor sie in die *Töpler*-Pumpe gelangen, auf — 80° und etwa — 150° abgekühlt werden. Es wird auf die möglichen Ursachen zu diesem Verhalten hingewiesen.

Dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule danken wir für die Erlaubnis zur Benützung des Flüssigkeits-Interferometers.

Über die Zündung strömender Propan-Luft-Gemische durch den elektrischen Funken.

Von

H. Lötsch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1951.)

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung hat *H. Mache* einfache Versuche beschrieben[1], in denen für Propan-Luft-Gemische untersucht wurde, wie die Zündfähigkeit eines Induktionsfunken vom Mischungsverhältnis und der Temperatur des Gemenges sowie von der Funkenenergie abhängt. Im besonderen ergab sich, daß die Stelle maximaler Zündbarkeit in unmittelbarer Nähe des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses gelegen ist (also sich weder beim Maximum der Verbrennungsgeschwindigkeit noch bei Sauerstoffüberschuß vorfindet) und daß durch eine Änderung in der Temperatur des Gemisches oder in der Energie des verwendeten Funken dieses Mischungsverhältnis maximaler Zündbarkeit nicht verschoben wird.

Bei diesen Versuchen strömte das Gemisch aus einem 1,6 m langen, 1 cm weiten Brennerrohr durch ein aufgesetztes, aus Supremaxglas gefertigtes Kreuzrohr von 2 cm Weite und 1 m Länge, in dessen nahe dem unteren Ende angesetzten seitlichen Armen die mikrometrisch verstellbaren Stahlelektroden (Spitzen von 70° Öffnungswinkel) eingekittet waren. So konnte ein Eindringen von Außenluft zur Zündstelle vermieden werden. Die Funkenstrecke lag nur 15 mm über der Mündung des Brennerrohres und wurde mittels einer Bosch-Zündspule TK 12/3 und zugehörigem Unterbrecher betrieben. Durch Füllen des Unterbrechers mit Leuchtgas läßt sich ein Oxydieren der Kontakte hinreichend verhindern.

In dem aus dem Brennerrohr aufsteigenden Strahl des Gasgemisches bildet sich über jedem Funken eine bläulichgrau leuchtende Spitze, die schnell wieder verschwindet — und zwar jenseits der beiden Zünd-

[1] Mh. Chem. **76**, 287 (1946); vgl. auch Acta phys. Austr. **1**, 74 (1946).

grenzen immer, innerhalb der Zündgrenzen aber nur dann, wenn die hier mögliche durchgreifende (explosive) Zündung wegen zu geringer Funkenenergie ausgeblieben ist. Tritt sie ein, so bildet sich über dem Funken ein helleuchtender Pfropfen brennenden Gases (in dem man Teile einer zerrissenen Brennfläche erkennen kann), der von der Strömungsgeschwindigkeit durch das Rohr nach oben getragen wird und erst über dem Rohrende verlöscht. Stellt man also die Zündvorrichtung so ein, daß nicht jeder Funke zündet, so kann man die je 100 Funken eingetretenen durchgreifenden Entzündungen zählen und in der Änderung dieser prozentualen „Entzündungszahl" (z), wie sie mit der Veränderung der jeweils untersuchten Variablen eintritt, ein Maß für die hierdurch bewirkte Zu- oder Abnahme in der Zündbarkeit des Gemisches oder in der Zündfähigkeit des Funken erblicken.

So vorteilhaft auch dieses zeitsparende Verfahren im Hinblick auf die große Zahl der l. c. näher angeführten Variablen erscheinen muß, so kommt doch mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemenges ein weiteres neues Bestimmungsstück hinzu. Zwar kann man durch Beibehalten der Strömungsgeschwindigkeit während jeder eine andere Variable betreffenden Versuchsreihe diese Schwierigkeit vermeiden. Doch läßt sich schon wegen der Bedeutung, welche die Zündung wirbelnd strömender Gasgemische für alle Verbrennungsmotore besitzt, eine getrennte Untersuchung dieses Einflusses der Geschwindigkeit des strömenden Gemisches auf seine Zündbarkeit nicht umgehen. Es wurde daher mit der gleichen Methode und Apparatur eine Ergänzung der Arbeit von *Mache* in dieser Richtung durchgeführt und wird darüber im folgenden berichtet.

Das Propan-Luft-Gemisch strömte aus dem Brennerrohr mit Geschwindigkeiten von 10 bis 45 m/s. Die nötige Luftmenge förderte ein Rotationskompressor durch eine zweizöllige Rohrleitung in ein zylindrisches Gefäß von 30 l Inhalt, von wo sie in die am Fuß des Brennerrohres angebrachte Mischkammer gelangte. Ihre Messung erfolgte mittels einer Blende, die normgerecht hergestellt und zwischen genügend langen und geraden Ein- und Auslaufstücken in die Leitung eingebaut war. Das Gas, technisches Leuna-Propan, wurde aus der Stahlflasche über ein Reduzierventil, eine nasse Gasuhr und einen Regulierhahn zu dem anderen Anschluß der Mischkammer geleitet. Die verwendete Zündmaschine gab bei einer Funkenzahl von 50 je Min. mit 14 V Primärspannung und 6 mm Funkenlänge das Optimum an Zündwirkung. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. In ihr bedeutet die Abszisse (m-%) das Mischungsverhältnis, das heißt die Volumprozente des Propan in der gesamten Mischung und die Ordinate (z-%) den Mittelwert der Entzündungszahl je 100 Funken.

Bei der gewählten Funkenenergie und bei einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit (U) läßt sich dann jeweils ein unter und ein über dem stöchiometrischen Verhältnis von 4% liegendes Gemisch einstellen, bei dem von 100 Funken nur ganz wenige zu einer durchgreifenden

Zündung führen. Steigert man aber auf der linken Seite ($m < 4\%$) das Mischungsverhältnis oder setzt es auf der rechten Seite ($m > 4\%$) herab, so steigen die Entzündungszahlen rasch an und läßt sich folgendes feststellen:

1. Für eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit zeigt sich z dem m proportional, wird also der Zusammenhang zwischen Entzündungszahl und Mischungsverhältnis durch eine Gerade dargestellt. Diese Gerade ist bei Luftüberschuß nach rechts, bei Gasüberschuß nach links geneigt.

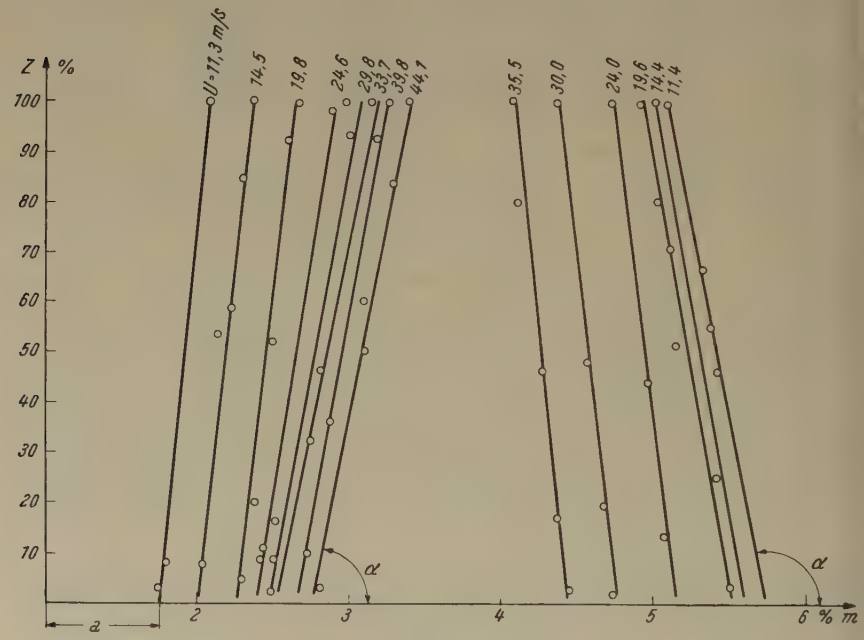


Abb. 1.

2. Bei schrittweiser Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verschieben sich diese Geraden von beiden Seiten gegen die Mitte des Zündbereiches, das dadurch immer mehr eingeengt wird. Es gibt somit bei bestimmter Funkenenergie eine Strömungsgeschwindigkeit, bei der nur mehr das zündbarste Gemisch entflammt werden kann, und bei deren Überschreiten die gewählte Funkenenergie zur Zündung überhaupt nicht mehr ausreicht. Dieses zündbarste Gemisch liegt bei der stöchiometrischen Mischung. Wie von Funkenenergie, Funkenzahl und Temperatur (vgl. l. c.) hängt hiernach die Zusammensetzung des zündbarsten Gemisches auch von der Strömungsgeschwindigkeit nicht ab.

3. Die Geraden, auf denen die Entzündungszahlen liegen, lassen sich durch Gleichungen von der Form

$$m = a + b\,z$$

oder

$$z = \frac{1}{b}(m - a) = (m - a)\,\mathrm{ctg}\,\alpha$$

darstellen, worin a und b Funktionen der Geschwindigkeit U sind und α den Winkel bezeichnet, den die betreffende Gerade mit der positiven

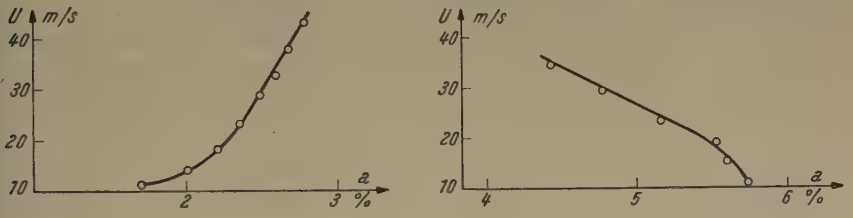


Abb. 2.

Richtung der Abszisse einschließt. Alle drei Größen können für jede Gerade aus Abb. 1 leicht ermittelt werden.

Es ist a der Abschnitt auf der m-Achse, also die Gemischzusammensetzung, welche der Entzündungszahl Null entspricht. Eine Zusammen-

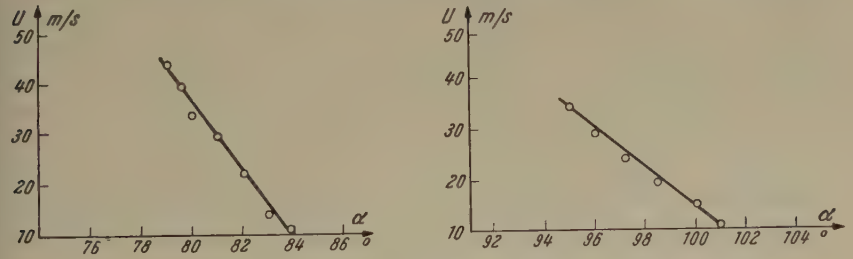


Abb. 3.

stellung dieser Werte (Abb. 2) läßt für beide Teile des Zündbereiches gleiches Verhalten erkennen. Für $U > 20$ m/s gilt lineare Abhängigkeit, für $U < 20$ m/s fällt a mit abnehmender Geschwindigkeit stärker ab, so daß beide Kurven sich innerhalb des untersuchten Geschwindigkeitsbereiches durch Parabeln annähern ließen.

Die Winkel $\alpha = \mathrm{arctg}\ b$ stehen nach der Zusammenstellung in Abb. 3 im gesamten Bereich mit der Strömungsgeschwindigkeit in einem linearen Verhältnis. Rücken die Geraden mit wachsender Geschwindigkeit gegen die Mitte, so wird α auf beiden Seiten kleiner. Auf der linken Seite neigen sich die Geraden stärker nach rechts, auf der rechten Seite richten sie sich auf. So bewirkt eine Änderung des Mischungsverhältnisses an der unteren Zündgrenze eine größere Änderung der Entzündungs-

zahlen als in der Mitte des Zündbereiches, während an der oberen Zündgrenze das umgekehrte Verhalten beobachtet wird.

4. Diese Feststellungen konnten auch für kleinere Funkenenergien gemacht werden. Es wurden die Primärspannung und alle anderen den Funken bestimmenden Größen beibehalten, die Funkenlänge aber von 6 auf 4 bzw. 2 mm reduziert und die Meßreihen wiederholt. Die Ergebnisse waren in allem Wesentlichen die gleichen.

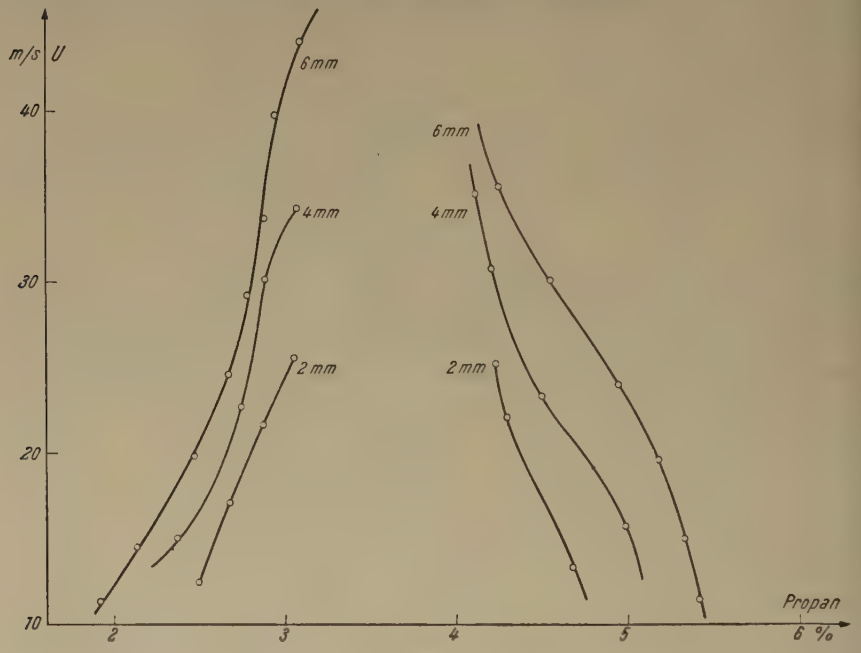


Abb. 4.

5. Leitet man aus den Geraden die Mischungsverhältnisse ab, bei welchen der Funke ebensooft zündet wie versagt ($z = 50\%$) und trägt die Werte in ein Diagramm ein, das die Strömungsgeschwindigkeit als Ordinate und das Mischungsverhältnis als Abszisse enthält, so liegen diese Punkte gleicher „Zündwilligkeit" beiderseits auf Kurven mit je einem Wendepunkt (Abb. 4). Man überblickt in dieser Darstellung besonders gut die Einengung des Zündbereiches mit wachsender Geschwindigkeit und seine Erweiterung mit wachsender Funkenenergie. Daß bei Mischungsverhältnissen zwischen 3,1 und 4,1% keine Punkte eingetragen sind, hat darin seinen Grund, daß bei den hohen in diesem Bereich nötigen Strömungsgeschwindigkeiten die Entzündungszahl 50% selbst mit dem Funken von 6 mm Länge oft nicht mehr beobachtet werden kann. Zudem zeigen hier die Meßergebnisse Schwankungen um mehr als 10% und

sind die Explosionen oft so heftig, daß sie bis zur Zerstörung des Kreuzrohres führen können. Auch wechseln hier häufig ganze Reihen wirksamer Funken mit Reihen unwirksamer Funken ab, eine Erscheinung, die dahin zu verstehen ist, daß bei diesen hohen Geschwindigkeiten die Zündmaschine bis an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit beansprucht wird.

Zu einer Deutung vorstehender Ergebnisse wird man sich erinnern müssen, daß die Funkenentladung einer Induktionsspule aus einer „kapazitiven" Hauptentladung und mehreren, allerdings weit stromschwächeren „induktiven" Nachentladungen besteht. Nur die Dauer der oszillierenden hellweißen Hauptentladung ist sehr klein — etwa 1 μs —, so daß sich das Gemisch selbst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 m/s währenddessen nur um $^1/_{20}$ mm verschiebt. Hingegen benötigen die ohne Polwechsel aufeinanderfolgenden, in Luft rötlichen Nachentladungen eine Gesamtzeit von etwa 1 m/s, während welcher sich das Gemisch bei der genannten Geschwindigkeit um volle 5 cm bewegt.

Nimmt man nun an, daß die von *Bonhoeffer* in der Glimmentladung festgestellte Zerlegung von Molekülen in reaktionsfähige Atome oder Atomgruppen in der Funkenentladung auch noch bei atmosphärischem Druck stattfindet und daß die Entzündung eintritt, sobald im brennbaren Gasgemisch an einer Stelle die Konzentration solcher, eine Reaktion auslösender Atome oder Atomgruppen einen bestimmten Wert erreicht hat, so bestehen zwei Möglichkeiten, um die Einengung des Zündbereiches, also die Zündverschlechterung, mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit in einfacher Weise zu erklären: Entweder man nimmt an, daß es die Hauptentladung ist, welche die aktivierten Teilchen schlagartig erzeugt und durch Diffusion unter der fördernden Einwirkung starker räumlicher Ladungen in hoher Konzentration aus der Funkenbahn in das Gemisch bringt. Trotzdem müßte die durchgreifende Entzündung nicht sofort erfolgen, falls Zündverzug eintritt. Es könnten die aktivierten Teilchen verwirbelt werden, ehe sie gezündet haben, so daß auf diese Weise die beobachtete Abhängigkeit der Entzündungszahlen von der Strömungsgeschwindigkeit zu verstehen wäre. Oder man nimmt an, daß nicht nur die Hauptentladung, sondern auch die Nachentladungen die Fähigkeit besitzen, aktivierte Teilchen in hinreichender Anzahl freizumachen. Es werden dann diese Teilchen mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit auf ein immer größeres Volumen verteilt werden und zu immer geringerer Konzentration gelangen. So bedarf es, um mit demselben Funken die gleiche Entzündungszahl zu erhalten, bei höherer Strömungsgeschwindigkeit eines gasreicheren Gemisches.

Es wird weiterer Versuche bedürfen, um zwischen diesen beiden Möglichkeiten, die vorliegenden Versuchsergebnisse zu erklären, eine Entscheidung zu treffen.

Die Kristallstrukturen von AgZnAs und NaZnAs.

Von

H. Nowotny und **B. Glatzl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Ternäre intermetallische Verbindungen mit Flußspatstruktur wurden bisher bereits in beachtlicher Zahl festgestellt[1]. Auf Grund der hier formal gültigen Valenzbeziehung versuchten wir weitere derartige Phasen aufzufinden. Dies gelang bei den Systemen: Ag-Zn-As und Na-Zn-As. Untersuchungen in mehreren anderen, dazu verwandten Dreistoffsystemen, die jeweils ein 1wertig und ein 2wertig elektro-positives sowie ein 3wertig elektro-negatives Element enthalten, blieben teilweise ohne Erfolg. Sicher besteht auch die ternäre Flußspatphase KZnAs.

Sämtliche Legierungen erschmolzen wir in Tiegeln aus Supremaxglas, die sich in einem zugeschweißten Eisentiegel befanden. Die Schmelztemperatur betrug bei Ag-Zn-As-Legierungen 720°, bei Na-Zn-As 680° C. Die Einsätze wurden längere Zeit (bis 24 Stdn.) auf dieser Temperatur belassen. Nach langsamer Abkühlung wurden die so hergestellten Legierungen noch bis 48 Stdn. zwischen 400 und 500° C getempert. Der Angriff des Natriums auf die Glaswand war nicht sehr stark. Wegen der relativ großen Probenmenge fallen die sich eventuell bildenden, sehr geringen Anteile an Siliziden nicht ins Gewicht. Ebenso treten auch Oxyde und Nitride nur in untergeordneter Menge auf.

Die Ag-Zn-As-Legierungen, von denen mehrere, auf dem Schnitt AgZn-As liegende Proben hergestellt wurden, haben ausgeprägten metallischen Charakter und die Reguli zeigen im Schliffbild blaugraue, scharfkantige, meist sehr große Kristalle neben geringen Anteilen einer hellen Phase. Die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung AgZnAs in der blaugrauen Phase dürften jedoch nur gering sein.

Die Na-Zn-As-Proben waren von dunkelgrauer Farbe und hatten ebenfalls metallisches Aussehen.

---

[1] Vgl. *H. Nowotny*, in W. Klemm, FIAT-Berichte, Anorg. Chemie 3.

Merkwürdig ist die hohe chemische Beständigkeit von NaZnAs gegenüber der Atmosphäre. Trotz des beachtlichen Alkaligehaltes überziehen sich diese Proben nur sehr langsam mit einer Oxydschicht. In Wasser bei Raumtemperatur erfolgt die Gasentwicklung nur allmählich, wobei ein schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs zeigten eindeutig, daß es sich um ternär valenzmäßige Verbindungen vom C 1-Typ handelt. In nachstehender Tabelle 1 ist die Auswertung beider Diagramme mit Intensitätsberechnung aufgenommen. (Einige ganz schwache Linien einer fremden Phase wurden fortgelassen.) Die Gitterkonstanten der kubisch flächenzentrierten Elementarzelle sind:

$$\text{AgZnAs:} \quad a_w = 5{,}900 \text{ k X} \cdot \text{E}.$$

$$\text{NaZnAs:} \quad a_w = 5{,}900 \text{ k X} \cdot \text{E}.$$

Als Röntgendichte erhält man unter der Annahme von 4 Formelgewichten obiger Zusammensetzung 8,04 bzw. 5,20 g/ccm. Die berechneten Intensitäten stimmen mit der Beobachtung vorzüglich überein, wenn man bei NaZnAs die As-Atome (Ionen) in die Punktlage 4 a) und die Na- und Zn-Atome (Ionen) in 4 c) bzw. 4 d) setzt.

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen von AgZnAs und NaZnAs: Cu-K-Strahlung.

Index	AgZnAs				NaZnAs			
	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\Theta$ beob.	$\sin^2\Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,052	0,051	mst	31,5	0.051	0,0511	mst	14,6
(200)	—	0,0680	—	1,0	—	0,0680	—	0,3
(220)	0,138	0,1360	sst	55,0	$0{,}135_5$	0,1363	st	18,7
(311)	0,188	0,1870	m	9,7	0,187	0,1875	m	6,2
(222)	—	0,2040	—	0,2	—	0,2044	—	0,1
(400)	0,272	0,2720	s	6,9	$0{,}271_5$	0,2725	ms	2,9
(331)	0,323	0,3230	s	3,9	0,324	0,3240	ms-s	2,3
(420)	—	0,3400	—	0,2	—	0,3404	—	0,1
(422)	$0{,}409_5$	0,4080	m	13,4	0,410	0,4090	m	5,4
(511) (333)	0,459	0,459	s	3,5	0,460	0,4605	ms-s	2,0
(440)	0,544	0,5440	s	5,4	0,545	0,5450	ms-s	1,9
(531)	0,596	0,5950	s	3,7	0,597	0,5960	ms	2,2
(600) (442)	—	0,6120	—	0,0	—	0,6132	—	0,0
(620)	0,679	0,6800	m	9,0	0,682	0,6820	ms	3,5
(533)	0,730	0,7310	ss	2,0	0,733	0,7320	s-ss	1,1
(622)	—	0,7460	—	0,1	—	0,7440	—	0,0
(444)	0,8175	0,8160	s	3,7	0,818	0,8187	s	1,4
(711) (551)	0,868	0,8670	s	5,4	0,869	0,8680	s	1,5
(640)	—	0,8840	—	0,1	—	0,8850	—	0,0
(642)	$0{,}952_5$	0,9520	mst	43,5	$0{,}954_5$	0,9546	st	15,5

Dagegen ergibt sich interessanterweise bei AgZnAs nur dann eine Übereinstimmung in den Intensitäten, sofern die Ag-Atome in die 4 a)-Lage und die beiden anderen Atomsorten in 4 c) bzw. 4 d) untergebracht werden.

Die interatomaren Abstände sind:

$$(Ag, As)\text{-}Zn = 2{,}55 \text{ ÅE.}$$

$$(Na, Zn)\text{-}As = 2{,}55 \text{ ÅE.}$$

Eine Gegenüberstellung der bisher ermittelten Verbindungen mit Cl-Struktur (bzw. eng verwandter Strukturen) und Mg bzw. Zn als 2wertigem Metall ergibt folgendes Bild (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ternäre Cl-Strukturen.

LiMgN	LiMgP	LiMgAs	LiMgSb	LiMgBi	LiZnN	LiZnP	LiZnAs	
	x	(NaMgAs)	x	x		x	NaZnAs	x
		x	x				(KZnAs)	x
		C 38-Typ	CuMgSb	CuMgBi			CuZnAs	—
		AgMgAs	C 38-ähnlich				AgZnAs	—

— bedeutet: es existiert sicher keine Cl-Verbindung.

Bei den mit x bezeichneten Systemen konnte bisher kein Cl-Typ beobachtet werden. Damit soll allerdings nicht gesagt sein, daß eine entsprechende Verbindung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Auffallend sind die geringen Unterschiede in den Gitterkonstanten zwischen LiZnAs, NaZnAs und AgZnAs, was dafür spricht, daß das Gitter im wesentlichen durch das Pseudozinkblendegitter (Zn = As) bestimmt ist.

Je metallischer der Charakter der Partner ist, desto leichter kann ein Wechsel in der Besetzung hergestellt werden. Man muß demnach annehmen, daß in AgZnAs die Atome nur mehr wenig ionisiert sind, da im anderen Falle eine unsymmetrische Ladungsverteilung resultieren würde (Zn^{++}-Ag^{+}-As^{3-}). Es liegen hier die gleichen Verhältnisse vor, wie wir sie bereits bei CuMgSb und CuMgBi angetroffen haben[2].

Zusammenfassung.

Es wurden weitere ternäre valenzmäßige Verbindungen mit Flußspatstruktur gefunden; AgZnAs und NaZnAs. Die Gitterkonstante in kX·E. beträgt für beide: $a_w = 5{,}900$.

NaZnAs hat Cl-Struktur mit dem elektronegativen As zwischen Na einerseits und Zn andrerseits, dagegen weist AgZnAs dieselbe Atomverteilung auf wie CuMgSb.

[2] *H. Nowotny* und *W. Sibert*, Z. Metallkunde **33**, 391 (1941).

Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe.

III. Mitteilung: Notiz über Violanthren und Isoviolanthren.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 21. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Die schon lange bekannten Küpenfarbstoffe Violanthron und Isoviolanthron wurden erstmalig von *R. Scholl*[1] und *K. Meyer* mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Hydro-Verbindungen reduziert und diese durch Destillieren über erhitzte Kupferspäne dehydriert. Die hierdurch erhaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nannte *Scholl* Violanthren (I) bzw. Isoviolanthren (II). *E. Clar*[2] benützte später die schon von *A. Zinke*[3] und *Mitarbeitern* bei Perylenabkömmlingen angewandte Zinkstaubschmelze zur Reduktion der beiden Farbstoffe und gewann so die genannten Kohlenwasserstoffe angeblich in einer Ausbeute von etwa 85%. Isoviolanthren erhielten *Zinke*[4] und *Mitarbeiter* auch bei der Reduktion eines grünen Perylenfarbstoffes nach dem Verfahren von *Scholl*. Vor kurzem konnten wir zeigen[5], daß sich bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons ebenfalls geringe Mengen von Violanthren und Spuren von Isoviolanthren bilden.

Durch diese Bildungsweise sind experimentelle Beziehungen zwischen den genannten Kohlenwasserstoffen und Benzanthren bzw. Perylen gegeben. *E. Clar*[6] faßt sie als Dibenz-peropyrene auf. Mit Peropyren bezeichnet er eine Verbindung der Formel III, die das Perylen- und Pyrengerüst enthält. Um dies zum Ausdruck zu bringen, nennt er den Kohlenwasserstoff Peropyren, eine Bezeichnung, die unseres Erachtens den erstrebten Zweck nicht erfüllt, denn unter der Vorsilbe Pero wird man wohl kaum das Perylen vermuten. Wenn man schon die Zahl überflüssiger Namen vermehren will, wäre

---

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1229 (1934).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1645 (1939).
[3] E. P. 199401; Chem. Zbl. **1924 I**, 1869; Mh. Chem. **67**, 196 (1936).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 624 (1936).
[5] *A. Zinke* und *R. Ott*, Mh. Chem. **81**, 1137 (1950).
[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 458 (1943).

vielleicht die Bezeichnung Perypyren oder eine Ableitung vom peri-Naphtinden zweckmäßiger.

Obwohl Violanthren und Isoviolanthren schon längere Zeit bekannt sind, fehlen genauere Angaben ihrer Eigenschaften. Nach *Clar*[6] ist Violanthren hellrot gefärbt, sein Schmp. im evakuierten Röhrchen liegt bei 478°; es soll auch beträchtlich besser löslich sein als Isoviolanthren. Letzteres ist nach *Clar* von dunkelroter Farbe und schmilzt im evakuierten Röhrchen bei 510°.

Wir haben Violanthren aus einem reinen, kristallisierten Violanthron der B. A. S. F., das der eine von uns vor vielen Jahren von Prof. Dr. *Scholl* erhielt, dargestellt. Als Ausgangsmaterial für Isoviolanthren benützten wir ein nach *A. Zinke*[7] und *Mitarbeiter* über 3,9-Dibenzoylperylen gewonnenes Isoviolanthron. Die Zinkstaubschmelze dieser beiden Küpenfarbstoffe lieferte die Kohlenwasserstoffe in sehr reiner Form, jedoch sind die Ausbeuten wesentlich geringer als *Clar*[2] angibt. Sie betragen nicht etwa 85%, sondern nur etwa 35%.

I II III IV

In nachstehender Tabelle (S. 725) sind einige Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe verzeichnet.

Die Schmelzpunkte bestimmten wir mit dem von *E. Schwinger*[8] beschriebenen Apparat, wobei wir als Badflüssigkeit ein Gemisch von Kalium- und Natriumsalpeter verwendeten. Violanthren schmilzt erheb-

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 323, 330, 799, 2222 (1925).

[8] Mh. Chem. **34**, 977 (1913); mit Hilfe dieses Apparates konnten wir nun auch den Schmp. des Periflanthens (Quaterrylens) [Mh. Chem. **82**, 384 (1951)] bestimmen. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate schmelzen bei 516° (unkorr.); auch ihre Mischschmp. liegen bei der gleichen Temp.

	Violanthren		Isoviolanthren	
	Farbe	Fluoreszenz	Farbe	Fluoreszenz
Durch Sublimation erhaltene Plättchen ..	gelbstichig granatrot	—	granatrot	—
Lösung in Benzol und Homologen, Dekalin, Paraffinöl.....	kaum löslich, schwach gelb	intensiv, grün	kaum löslich; schwach rosa	intensiv, grün
Lösung in Nitrobenzol	etwas löslich; goldgelb	rot, schwach	etwas löslich; goldgelb	ohne
Lösung in Chinolin ...	etwas löslich, rotgelb	intensiv, grün	etwas löslich, gelbrot	intensiv; gelbstichig grün
Lösung in konz. Schwefelsäure	blau	—	blau	—
nach Stehen oder Erwärmen	blaustichig grün	—	gelbgrün	—

lich höher als *Clar* angegeben hat; beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen färbt es sich ab etwa 370° dunkler, beginnt zu sublimieren und schmilzt bei 498 bis 501° (unkorr.). Der Mischschmp. mit dem bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons erhaltenen Violanthren[5] liegt bei der gleichen Temperatur. Den Schmp. des Isoviolanthrens fanden wir gleich wie *Clar* bei 510 bis 511°, jedoch dunkelt auch diese Substanz ab etwa 370° und sublimiert später.

Wie aus der obigen Zusammenstellung zu ersehen ist, zeigen die beiden Kohlenwasserstoffe geringe, aber doch deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Die Lösungen des Isoviolanthrens in organischen Mitteln sind rotstichiger gefärbt. Das sichtbare Spektrum einer Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in Paraffinöl oder Nitrobenzol weist um eine Bande im Grün mehr auf als das des Violanthrens.

Die Lösungen beider Kohlenwasserstoffe in Benzol und Homologen, Anilin, Chinolin, Dekalin, in Benzinen und Paraffinöl fluoreszieren außerordentlich stark grün. Die intensive, auch praktisch verwertete[9] Fluoreszenz der Lösungen von Reduktionsprodukten des Benzanthrons beruht sicherlich auf ihrem Gehalt an Violanthren bzw. Isoviolanthren.

Setzt man Lösungen von Violanthren bzw. Isoviolanthren dem Sonnenlicht aus, so verfärben sie sich schon nach wenigen Tagen. Besonders deutlich zeigt sich die Erscheinung bei Verwendung von Nitro-

[9] I. G. Farbenindustrie AG., DRP. 634329 (1934); Chem. Zbl. **1936 I**, 1312. — E. I. du Pont de Nemours & Co., A. P. 2073622; Chem. Zbl. **1937 II**, 864.

benzol. Die ursprünglich goldgelbe Farbe geht nach etwa 20tägigem Belichten in ein Blau (Violanthren) bzw. Violettblau (Isoviolanthren) über. Außerdem tritt starke rote Fluoreszenz auf.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurden Lösungen der Kohlenwasserstoffe (je 0,05 g in je 300 ccm Nitrobenzol), die etwa 4 Wochen der Junisonne ausgesetzt waren, mit Wasserdampf destilliert. Die dunkelvioletten, mit Alkohol angeteigten Rückstände wurden mit 100 ccm 1,5%iger Natronlauge unter Zusatz von 20 ccm Alkohol mit 0,3 g Natriumhydrosulfit in der Hitze verküpt. Das aus dem Violanthren erhaltene Produkt küpte violett mit roter Fluoreszenz, das aus Isoviolanthren entstandene blau mit roter Fluoreszenz. Die Rohprodukte küpen vollständig. Durch Ausblasen der violetten Küpe erhielten wir einen in konz. Schwefelsäure violett löslichen, aus der Küpe des Isoviolanthrenproduktes einen im gleichen Mittel blau löslichen Farbstoff. Die beiden Verbindungen gleichen dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, jedoch unterscheiden sich die Lösungen in Nitrobenzol etwas in den Farbtönen.

Beim Ausblasen von Küpen der gereinigten Produkte zeigen sich deutliche Unterschiede. Aus der violetten, dunkelrot fluoreszierenden und violett schäumenden Küpe des Violanthrenproduktes fällt der Farbstoff in violettstichig blauen Flocken aus. Die Küpe des Isoviolanthrenproduktes ist blau mit schwacher roter Fluoreszenz, schäumt blau, beim Ausblasen scheiden sich violette Flocken ab. Auch hierin gleichen die beiden Produkte dem Violanthron bzw. Isoviolanthron, sie sind jedenfalls mit diesen identisch. Ihre Entstehung beim Belichten der Lösungen der Kohlenwasserstoffe ist durch eine photochemische Oxydation bedingt. Die Lichtempfindlichkeit des Benzanthrens ist demnach auch bei diesen Dibenzanthrenen noch vorhanden, während sie, wie wir durch einen Parallelversuch feststellen konnten, dem isomeren Kohlenwasserstoff IV[10] fehlt. Vielleicht ist dieses unterschiedliche Verhalten dadurch bedingt, daß im Violanthren bzw. Isoviolanthren die reaktionsfähigen 10-Stellungen des Benzanthrens unbesetzt, hingegen bei IV zur Ringverknüpfung verbraucht sind.

---

[10] In der II. Mitteilung dieser Reihe [Mh. Chem. **81**, 1137 (1950)] ist der Schmp. dieser Verbindung irrtümlich mit 348° (korr.) statt 341,5 bis 342,5° (korr.) [Mh. Chem. **81**, 878 (1950)] angegeben.

Über den Angriff von Chlor auf Mangansilikate.

Von

N. Konopik und H. Schurk[1].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Für die Frage der quantitativen Rückgewinnung von Mangan aus niederprozentigen Mn-haltigen Schlacken durch Chlorierung[2] war die Kenntnis über das Verhalten der einzelnen in diesen Schlacken möglichen Mn-Verbindungen gegenüber Chlor notwendig. Als solche sind neben metallischem Mangan (frei oder legiert) Mn-Oxyde verschiedener Wertigkeit und Mn-Silikate[3] zu erwarten.

Was die Mn-Oxyde angeht, hat in einer umfassenden Arbeit *R. Wasmuht*[4] (I) neben anderen Metalloxyden auch MnO im Chlorstrom untersucht. Die Einwirkung von Chlorgas auf höhere Mn-Oxyde (MnO_2, Mn_3O_4) sowie auf $MnCO_3$ hat neuerdings *E. Hayek*[5] (II) beschrieben.

Wir wir bei unseren Untersuchungen feststellen konnten, hängen die Chlorierergebnisse sehr stark von den gewählten *Bedingungen* ab (Korngröße und Lagerung des Materials, Einwaage, Gasgeschwindigkeit und Dauer der Einwirkung), so daß ein Vergleich der in verschiedenen Laboratorien gefundenen Werte nur bei genauester Angabe der eingehaltenen Bedingungen

---

[1] Teilauszug aus der Dissertation *H. Schurk*, Universität Wien (1950).

[2] Die Ergebnisse der Schlackenchlorierungen werden demnächst in der Österr. Chemiker-Ztg. veröffentlicht.

[3] *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2./3. Aufl., Bd. II, S. 214, 247. Leipzig. 1942. — *M. Perutz*, Mineral. Mag. J. mineral. Soc. **24**, 573 (1937); s. auch Chem. Zbl. **1937 II**, 3587. — *C. W. Carstens* und *K. Kristoffersen*, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) Abt. A **62**, 163 (1931); s. auch Chem. Zbl. **1931 I**, 2529. — *J. H. Whiteley* und *A. F. Hallimond*, J. Iron Steel Inst. **99**, 199 (1919); s. auch Chem. Zbl. **1920 IV**, 743 (Referent: *K. Dornhecker*). — *E. Tacconi*, ref. in Chem. Zbl. **1915 I**, 396.

[4] Z. angew. Chem. **43**, 98 (1930).

[5] Berg- u. hüttenmänn. Mh. **93**, 87 (1948).

möglich ist. So werden z. B. nach (I) bei 500° und einer Einwaage von 1 g MnO nach 1 Std. 23% des vorhandenen Mangans in $MnCl_2$ übergeführt, nach (II) dagegen bei 500° und zweistündiger Dauer 58%. Ein Vergleich der Meßergebnisse kann nicht durchgeführt werden, da im ersten Falle Angaben über die Gasgeschwindigkeit (Chlorüberschuß), Korngröße und Lagerung des Materials fehlen, im zweiten Falle diejenigen über Mn-Gehalt der Ausgangssubstanzen, Korngröße und Lagerung des Materials und schließlich über die Einwaage. Überdies kann man von einer Chlorierung des MnO nur im weiteren Sinne sprechen, da sich dieses bei höheren Temperaturen in höhere Mn-Oxyde umwandelt[6]. Diese höheren Mn-Oxyde sind nach (II) etwas schwerer chlorierbar als MnO, während $MnCO_3$ sich leichter als MnO in $MnCl_2$ umwandeln läßt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß — unter entsprechenden Bedingungen — die verschiedenen Mn-Oxyde schon bei relativ tiefen Temperaturen durch Chlor in $MnCl_2$ übergeführt werden können.

Dagegen fehlen bisher *quantitative Angaben für die Einwirkung von Chlor auf silikatische Mn-Verbindungen. Wasmuht*[7] hat nur die Gewichtszunahmen von Rhodonit und Tephroit im Chlorstrom zwischen 200 und 550° bzw. 200 und 400° bestimmt (Einwaage 1 g, Einwirkungsdauer 1 Std.) und daraus geschlossen, daß Rhodonit bis 550° praktisch nicht angegriffen wird, während bei Tephroit ab 350° ein geringer Angriff zu beobachten ist. Versuche bei höheren Temperaturen wurden nicht ausgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Angriff von Chlorgas auf die beiden oben genannten Mn-Silikate bei höheren Temperaturen als 500° zu untersuchen.

I. Die Chlorierung von Rhodonit ($MnSiO_3$).

1. Über das *Verhalten von Rhodonit beim Erhitzen* liegen folgende Angaben vor. *E. Voos*[8] fand, daß synthetisches $MnSiO_3$ sich bei Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff (also z. B. beim Erhitzen im Wasserstrahlvak.) schon bei 350° unter Bildung von Mn_2O_3 zu zersetzen beginnt und daß oberhalb von 850° Mn_3O_4 ($Mn_2^{II}[Mn^{IV}O_4]$) entsteht. Untergeordnet ist also auch mit der Chlorierung oxydischer Phasen zu rechnen. — *J. A. Hedvall*[9] hat bereits im Jahre 1925 auf die Umsetzung von Erdalkalioxyden mit natürlichem Rhodonit in fester Phase hingewiesen (mit CaO bei 565°, mit SrO bei 465° und mit BaO bei 355°) und als schematischen Reaktionsverlauf zunächst die Gleichung

$$CaO + MnSiO_3 = CaSiO_3 + MnO$$

[6] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 100.
[7] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 126.
[8] Z. anorg. allg. Chem. **222**, 212 (1935).
[9] Ref. in Chem. Zbl. **1925 II**, 1946.

aufgestellt. In einer neueren Arbeit[10] zieht er auf Grund experimenteller Befunde bis 800° die Reaktion

$$CaO + MnSiO_3 = CaMnSiO_4,$$

also die Bildung von Orthosilikat, vor; die bei 900° auftretenden beachtlichen Mengen MnO sind auf Zersetzung des Orthosilikates zurückzuführen. Da natürlicher Rhodonit stets mit Calciumkarbonat verunreinigt ist, sind auch bei unseren Versuchen Umsetzungen dieser Art zu erwarten. Einen Hinweis dafür liefert folgender von uns durchgeführter qualitativer Versuch: Beim Erhitzen von Rhodonitpulver in O_2-*freier* Atmosphäre (in nach *Meyer* und *Ronge*[11] gereinigtem N_2) bräunt sich bereits bei 500° das vordem hellrosa gefärbte Pulver irreversibel.

2. Die *Strukturformel* von Rhodonit kann bis heute noch nicht mit voller Sicherheit angegeben werden[12]. Während man lange Zeit das Mineral zu der Klasse der Pyroxene (SiO_3-Ketten) zählte, neigt man heute auf Grund der Ähnlichkeit mit Wollastonit ($CaSiO_3$) dazu, eher eine inselartige Struktur der Anionen, also Systeme aus diskreten Ringen mit drei oder sechs Si-Atomen anzunehmen[13]. Für Inselstrukturen im Vergleich zur unendlichen Kette wäre wohl eine leichtere Angreifbarkeit zu erwarten, insbesondere wenn der Angriff über eine primäre Oxydbildung verläuft.

Experimentelles.

Natürlich vorkommender Rhodonit wurde uns vom Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt[14]. Der Fundort ist Långban in Schweden.

Wir haben daraus besonders reine Stücke ausgewählt, das Material in einer Achatmühle gemahlen und über ein DIN-40-Sieb (Korngröße < 0,15 mm) gesiebt. Die Analyse[15] ergab:

	Gef.	Ber. für $MnSiO_3$
SiO_2....	40,30	45,85 Gew.-%
MnO ...	35,68	54,15 „
Fe_2O_3...	4,00	— „

An Verunreinigungen lagen ferner Ca- und Mg-Karbonat vor.

[10] *J. A. Hedvall* u. a., Z. anorg. allg. Chem. **248**, 229 (1941).

[11] *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

[12] *H. Strunz*, Mineralogische Tabellen, 2. Aufl., S. 195f. Leipzig. 1949.

[13] Herr Pd. Dr. *F. Raaz*, Mineral.-petrograph. Inst., und Herr Pd. Dr. *J. Zemann*, Mineralog. Inst., beide Universität Wien, gaben uns in freundlicher Weise Gelegenheit zu einer Diskussion bezüglich der Struktur von Rhodonit.

[14] Hierfür sprechen wir Herrn Prof. Dr. *H. Leitmeier* auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

[15] Bezüglich der verwendeten Analysenmethoden siehe *H. Schurk* und *N. Konopik*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 63 (1950).

Chlorierbedingungen. Die verwendete Apparatur war dieselbe wie bei den später ausgeführten Schlackenchlorierungen und wird dort beschrieben[2]. Untersucht wurde im Temperaturbereich von 500 bis 900° in Abständen von je 100°. Alle Einwaagen betrugen 0,25 g. Die Chlorierungsdauer wurde auf 2 Stdn. und der Chlorstrom auf 100 Blasen/Min. festgelegt. Das Chlorgas wurde einer Bombe ohne weitere Reinigung entnommen und über H_2SO_4 getrocknet.

Zur Feststellung des *Chlorierungsgrades* wurden bestimmt:

a) Die Gewichtsveränderung der *Einwaage* nach der Chlorierung (Wägen unter Luftabschluß).

b) Der Mn-Gehalt (nach dem Wismutatverfahren[15]) des wäßrigen Auszuges aus der chlorierten Einwaage; er liefert den Mn-Anteil im nicht verflüchtigten $MnCl_2$.

c) Mn-Gehalt des extrahierten Rückstandes der Einwaage (Aufschluß mit HF, Titration wie unter b); er liefert die Menge des nicht chlorierten Mangans.

d) Chlorionengehalt des wäßr. Auszuges (Titration mit $AgNO_3$-Lösung und Dichlorfluorescein als Indikator[16]) zur Bestimmung der Gesamtchlorierung, die auch andere Metalle außer Mn ergreift.

Die Veränderungen der festen Phase durch die fortschreitende Chlorierung wurden visuell und mikroskopisch verfolgt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 enthalten. Tabelle 1 gibt die Mn-Bilanz, Tabelle 2 die Chlorbilanz wieder.

Tabelle 1.

T (° C)	Gewichtsveränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Differenz	Mn verfl. Gew.-%
500	+ 1,02	1,63	97,5	2,5		0,87
600	+ 3,83	10,9	78,1	21,9	19,4	11,0
700	+ 11,64	39,2	48,2	51,8	29,9	12,6
800	+ 16,29	60,0	26,2	73,8	22,0	13,8
900	— 12,67	23,5	11,4	88,6	14,8	65,1

Tabelle 2.

T (° C)	Cl^- im Wasserauszug mg	Cl^- für Mn^{2+} im Wasserauszug mg	Cl^- nicht an Mn gebunden mg	Differenz
500	23,2	1,4	21,8	
600	32,7	9,7	23,0	1,2
700	63,3	35,0	28,3	5,3
800	88,5	53,6	34,9	6,6
900	57,5	20,9	36,6	1,7

[16] *K. Fajans* und *O. Hassel*, Z. Elektrochem. **29**, 495 (1923). — Siehe auch *N. Konopik* und *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 12 (1949).

Erläuterungen zu den Tabellen. Alle Angaben von Tabelle 1 in Gewichtsprozent Mn beziehen sich auf die jeweils in der Einwaage von 250 mg enthaltenen 69,7 mg Mn = 100%. Die Zahlenwerte in Tabelle 2 sind in Milligrammen ausgedrückt.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die Gewichtszunahme bis 800° ist vorzüglich auf Bildung von $MnCl_2$ — vermutlich aus Oxyden — zurückzuführen (siehe Ergebnisse), wobei 1 Sauerstoff (16) durch 2 Cl (71) ersetzt wird. Die Chlorierung der Begleitstoffe, SiO_2 wird ja nicht angegriffen, fällt nicht so sehr ins Gewicht: 1 CO_3 (60) gegen 2 Cl (71), ebenso nicht die bei diesen Temperaturen noch geringe Verdampfung von $MnCl_2$. Soweit $FeCl_3$ (Sdp. 319° C) entsteht, dampft dies schon bei den tiefsten Temp. ab[17]. Die starke Gewichtsabnahme bei 900° dagegen ist auf die starke Zunahme der Verflüchtigung von $MnCl_2$ (Sdp. 1190° C) zurückzuführen.

Kolonne 3: Der Mn-Gehalt der wäßr. Phase nimmt zunächst mit steigender Temp. zu. Die starke Abnahme bei 900° ist wiederum auf das bei dieser Temp. in großem Umfange einsetzende Verdampfen von $MnCl_2$ zurückzuführen.

Kolonne 4 und 5: Der Mn-Gehalt im Rückstand nimmt mit steigender Temp. laufend ab, die Bildung von $MnCl_2$ zu.

Kolonne 6: Betrachtet man die Steigerung der $MnCl_2$-Bildung von 100 zu 100°, so ist der größte Zuwachs zwischen 600 und 700° zu verzeichnen.

Kolonne 7: Während die verflüchtigten Mengen — vermutlich wegen mechanischer Behinderung sowie nicht genügender Chlorierdauer — zwischen 600 und 800° ungefähr konstant bleiben, werden bei 900° schon 65,1 Gew.-% Mn, das sind 73,5% des gesamten chlorierten Mangans, verdampft.

Aus Tabelle 2 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Die im Wasserauszug gefundenen Chlormengen verteilen sich auf entstandenes, aber noch nicht verdampftes $MnCl_2$, sowie $CaCl_2$ und $MgCl_2$ (durch Chlorieren der Karbonatverunreinigung gebildet). Der Chlorgehalt des verflüchtigten $MnCl_2$ ist dabei natürlich nicht erfaßt, ebenso nicht der von $FeCl_3$.

Kolonne 3: Enthält den Anteil Chlor, der auf das im wäßr. Auszug befindliche Mn entfällt.

Kolonne 4 und 5: Sagen etwas über die Chlorierung der übrigen Bestandteile aus. Wie man sieht, werden hierfür mit steigender Temp. steigende Mengen an Chlor verbraucht, wobei zwischen 800 und 900° — kenntlich an der nur mehr geringen Zunahme — offenbar Sättigung erreicht wird.

Abb. 1 (ausgezogene Kurven) gibt die wichtigsten Daten von Tabelle 1 graphisch wieder.

Ergebnisse der Chlorierung: Das von Säuren nicht angreifbare, silikatisch gebundene Mn im Rhodonit wird bei steigender Temperatur in immer größerem Prozentsatz in wasserlösliches $MnCl_2$ verwandelt, das zum Teil verdampft und sich an den kälteren Stellen der Apparatur in praktisch weißen Kristallen wieder niederschlägt. Da das hellrosa gefärbte Rhodonitpulver im Laufe der Chlorierung braun wird, sind folgende Möglichkeiten der Umsetzung in Betracht zu ziehen:

a) Primäre Bildung von Mn-Oxyden; diese werden sekundär durch

---

[17] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 99.

Chlor gespalten; der dabei freiwerdende Sauerstoff setzt sich mit weiterem Silikat zu Oxyd (Mn_2O_3) um.

b) Entstehung von Orthosilikaten nach Punkt 2 des vorigen Abschnittes, von denen wegen der Inselstruktur der SiO_4^{4-}-Ionen eine geringere Resistenz gegenüber Chlor zu vermuten ist (siehe II). Da der verwendete Chlorstrom aus apparativen Gründen nicht sauerstoff-*frei* zur Anwendung kommen konnte, ist wahrscheinlich mit einer Überlagerung von a und b zu rechnen.

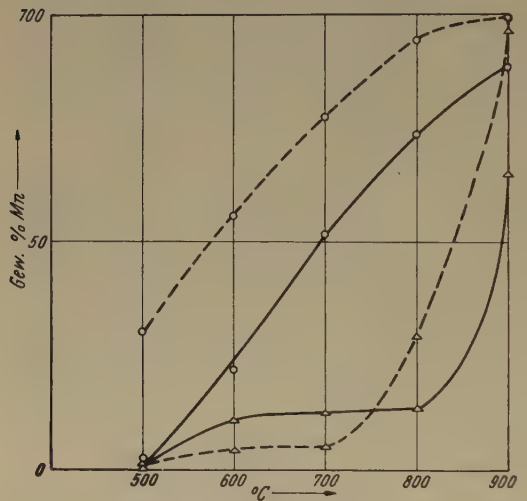


Abb. 1. Angriff von Chlor auf Rhodonit (———) und Tephroit (-------) in Abhängigkeit von der Temperatur. o Gesamtes chloriertes Mangan Gew.-%, △ verdampftes Mangan Gew.-%

Die Versuchsserie zeigt also, daß Rhodonit sich bei höheren Temperaturen mit Chlorgas ohne weiteres aufschließen läßt. Durch Temperatursteigerung oder durch Anwendung längerer Chlorierzeiten sowie bei beweglicher Lagerung des zu chlorierenden Materials kann man zweifellos noch höhere, wenn nicht überhaupt quantitative Ausbeuten erzielen. —

II. Chlorierung von Tephroit (Mn_2SiO_4).

Die Struktur von Tephroit ist erst kürzlich ermittelt worden[18]. Das Mineral gehört demnach — wie aus der Zusammensetzung zu erwarten — zu der Olivingruppe, das heißt im Kristallverband liegen inselartige SiO_4^{4-}-Ionen vor, die allseitig von Mn^{2+}-Ionen umgeben sind. Die Löslichkeit von Tephroit in Säuren geht auf diesen Aufbau zurück. Auch gegen Chlor war eine geringere Beständigkeit als bei Rhodonit zu erwarten, was von *Wasmuht* qualitativ bereits festgestellt wurde[19].

Experimentelles.

Der zur Verfügung stehende Tephroit[20] aus Franklin Furnace, New

[18] *H. O'Daniel* und *L. Tscheischwili*, Z. Kristallogr. **105**, 273 (1944); s. auch Chem. Abstr. **39**, 5148[6] (1945).

[19] *R. Wasmuht*, loc. cit. S. 126.

[20] Die liebenswürdige Überlassung verdanken wir Herrn Hofrat Prof. Dr. *H. Michel*, Vorstand der Mineralog. Abt. des Naturhistorischen Museums.

Jersey, USA., war zusammen mit Zinkit und Franklinit in Calcit eingebettet und daher mit folgenden Verbindungen verunreinigt: ZnO, $(Fe, Mn, Zn)(FeO_2)_2$, $CaCO_3$.

Nach Zerkleinerung wurden auf Grund der verschiedenen Farben der Mineralien die rötlichbraunen Tephroitkristalle ausgesucht; besonders sorgfältig wurde auf Trennung von Franklinit geachtet, der Mn in oxydischer Form enthält. Die ausgesuchten Kristalle wurden unter dem Mikroskop überprüft, dann feinvermahlen und über ein DIN-40-Sieb gesiebt. Die Analyse ergab:

SiO_2 .... 18,08 (theoretisch für Mn_2SiO_4: 29,75) Gew.-%
MnO .... 40,68 („ „ „ 70,25) „ .

Verunreinigt war das Pulver vor allem durch Zinkit und in geringem Maße durch Calcit und Eisen.

Die Chlorierbedingungen waren dieselben wie bei Rhodonit (siehe S. 730). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 und Abb. 1 (strichliert) eingetragen.

Tabelle 3.

T (° C)	Gewichtsveränderung in % Einwaage	Mn im Wasserauszug Gew.-%	Mn im Rückstand Gew.-%	Gesamtes chlor. Mn Gew.-%	Verfl. Mn Gew.-%
500	— 3,2	28,8	69,8	30,2	1,4
600	— 7,6	51,8	44,1	55,9	4,1
700	— 9,4	72,5	22,3	77,7	5,2
800	— 20,7	65,2	5,5	94,6	29,4
900	— 68,4	2,7	0,8	99,2	96,5

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen:

Kolonne 2: Es erfolgt im Gegensatz zu Rhodonit eine stetige Gewichtsabnahme. Neben dem Ersatz von Sauerstoff durch Chlor und der Verflüchtigung von gebildetem $MnCl_2$ ist nämlich auch die Chlorierung von ZnO (Hauptverunreinigung) und von $CaCO_3$, sowie das teilweise Verdampfen von $ZnCl_2$ (Sdp. 732° C) zu berücksichtigen. Das starke Einsetzen der Verflüchtigung von $MnCl_2$ zwischen 800 und 900° ist auch hier gut ersichtlich.

Alle anderen Kolonnen sind, abgesehen von den Zahlenwerten, mit denen von Tabelle 1 vergleichbar. Der größte Zuwachs an gebildetem $MnCl_2$ ist schon zwischen 500 und 600° zu verzeichnen. Dagegen steigt wie bei Rhodonit die Verflüchtigung bei 900° sprunghaft an[21].

Ergebnisse der Chlorierung: Die Erwartungen hinsichtlich der leichteren Angreifbarkeit von Tephroit durch Chlor wurden voll bestätigt. Auch bei den Versuchen mit Tephroit färbt sich im Verlaufe der Chlorierung das zu Anfang hellbraunrosa gefärbte Pulver dunkel. Die mikroskopische Untersuchung des Rückstandes nach der Chlorierung bei 500° zeigte das Vorliegen weißer, bräunlicher und schwarz gefärbter Teilchen. Im

[21] Über die Verflüchtigung von $MnCl_2$ im Chlorstrom siehe *N. Konopik* und *H. Schurk*, Mh. Chem. **82** (1951).

Verlaufe der Chlorierungen bei höheren Temperaturen nahm die Zahl der letzteren beständig ab, um bei 900° praktisch Null zu werden. — Auch beim Tephroit dürfte daher die chlorierende Spaltung über intermediär gebildete Mn-Oxyde erfolgen.

Zusammenfassung.

Die beiden Mangansilikate Rhodonit ($MnSiO_3$) und Tephroit (Mn_2SiO_4) lassen sich durch Chlorgas bei höheren Temperaturen (500 bis 900°) weitgehend bzw. quantitativ in wasserlösliches $MnCl_2$ überführen, das entsprechend seinem Sättigungsdruck verdampft. Tephroit ist im Einklang mit seiner Struktur leichter angreifbar als Rhodonit.

Über Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind.

Von

G. F. Hüttig und **O. Kollmann.**

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Zwecks Feststellung der im stabilen Zustand existenzfähigen Ammoniakate eines Salzes und zwecks Umgrenzung deren Existenzgebiete innerhalb des Temperatur (= t)/Druck (= p)-Diagrammes (vgl. z. B. Abb. 4) haben *W. Biltz* und Mitarbeiter[1] die Methoden des isothermen (vgl. z. B. die Darstellung in Abb. 3) oder des isobaren Abbaues angewendet. In dem t/p-Diagramm bilden sich die Bedingungen, unter denen ein bestimmtes Ammoniakat *gleichzeitig* mit seinem nächst niederen Abbauprodukt beständig ist, auf Kurven (Isochoren) ab, wohingegen das Existenzgebiet eines Ammoniakates für sich allein durch die Flächen dargestellt wird, die zwischen je zwei benachbarten Isochoren liegen. Entsprechend dem *Nernst*schen Wärmesatz in seiner näherungsweisen Anwendung kann aus der experimentellen Feststellung eines einzigen Isochorenpunktes nicht nur der Verlauf der übrigen Isochoren näherungsweise angegeben werden, sondern auch die ungefähre Wärmetönung Q, welche bei der Bildung des Ammoniakates aus seiner nächst niederen Abbauverbindung frei wird. Stellt man die thermochemische Gleichung so auf, daß sie sich auf 1 Mol des addierten NH_3 bezieht, so wird diese Wärmetönung $= Q$ um so kleiner sein, je weiter nach links die Isochore in dem t/p-Diagramm liegt.

Die in der Abb. 4 gegebene Darstellung bezieht sich auf das System $FeCl_2/NH_3$. Hierbei sind die bei einem $p_{NH_3} < 1$ Atm. aufgenommenen

---

[1] Vgl. z. B. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, Z. anorg. allg. Chem. **109**, 89, 111 (1919).

Beobachtungen von *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* ausgeführt worden. Wir können auf dieser Grundlage feststellen, daß es im stabilen Zustand nur die Verbindungen des $FeCl_2$ mit 1 bzw. 2 bzw. 6 NH_3 und natürlich das flüssige NH_3 gibt, wohingegen im stabilen Zustand die Verbindungen des $FeCl_2$ mit 3 bzw. 4 bzw. 5 NH_3 und ebenso alle Verbindungen mit einem *größeren* Gehalt als 6 NH_3 nicht existenzfähig sind. Die Instabilität müssen wir uns so vorstellen, daß die hiervon betroffenen Konfigurationen

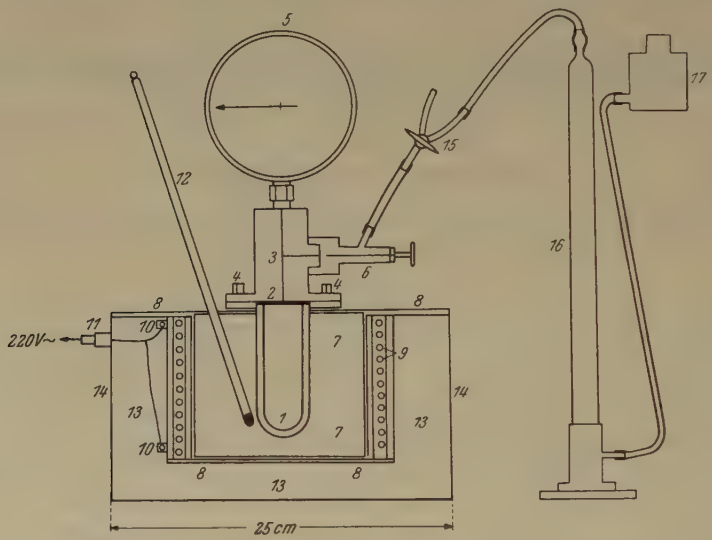


Abb. 1. Versuchsanordnung zum messenden Abbau von Ammoniakaten im überkritischen Gebiete des Ammoniaks: *1* = Reaktionsraum (Autoklav). — *2* = Bleidichtung. — *3* = Kopf des Autoklaven mit Bohrungen zum Ventil-Manometer. — *4* = vier Halteschrauben. — *5* = Manometer (1 bis 250 atü). — *6* = Nadelventil. — *7* = Aluminiumblock. — *8* = Asbestpappe. — *9* = Heizwicklung aus Kanthaldraht. — *10* = elektrische Anschlüsse. — *11* = Anschluß an die 220-V-Leitung. — *12* = Thermometer. — *13* = Abschirmung aus Kieselgur und Magnesia. — *14* = Blechbehälter. — *15* = Dreiweghahn. — *16* = Gasbürette. — *17* = Niveaugefäß.

(z. B. das $FeCl_2 \cdot 5\,NH_3$) einen Zersetzungsdruck haben, der höher ist als derjenige einer ammoniakreicheren Verbindung (z. B. des $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$), so daß selbst bei einer Bildung der instabilen Verbindung diese disproportionieren müßte in eine stabile ammoniakreichere (bei dem gewählten Beispiel das $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$) und eine stabile ammoniakärmere (hier das $FeCl_2 \cdot 2\,NH_3$) Verbindung. Das ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß keine Verbindung als thermodynamisch stabile Verbindung existieren kann, wenn deren Q kleiner ist als dasjenige einer ammoniakreicheren Verbindung. Aus der gleichen Überlegung heraus kann es keine stabilen Ammoniakate geben, deren Q kleiner ist als die Verdampfungswärme des flüssigen NH_3, also kleiner als etwa 6000 bis 4000 cal.

Diese letztere Aussage läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß sie nicht mehr gilt, wenn man in die Betrachtung Temperaturgebiete einbezieht, welche oberhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks ($t = +130°$ C, $p = 115$ Atm.) liegen. Hier gibt es keine flüssige Phase mehr, sie kann also hier auch nicht als Konkurrent um die Stabilität der Ammoniakate auftreten. In diesem „überkritischen" Gebiet wäre also auch eine stabile Existenzfähigkeit von höheren Ammoniakaten mit einem $Q < 4000$ cal denkbar. Ja, sogar die Möglichkeit, daß es

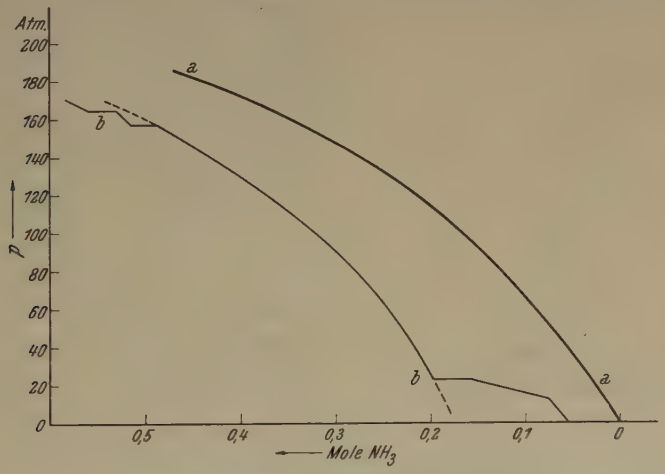


Abb. 2. Beispiele von isothermen Abbaukurven.

hier Ammoniakate mit negativem Q gibt, also Ammoniakate, deren Bildung aus den bekannten stabilen Ammoniakaten nach einer endothermen Additionsreaktion verläuft, ist nicht von vornherein auszuschließen. Mit der experimentellen Prüfung dieser Aspekte beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung.

Die gemeinsam mit *W. Dauschan*[2] entwickelte Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 schematisch gezeichnet und erläutert. Um eine Versprödung des Autoklaven bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, wurde dieser aus KMO-Sonderstahl der Fa. Gebr. Böhler in Kapfenberg hergestellt. Nach Fertigbau wurde die Anlage auf hohe Zug- und Druckfestigkeit vergütet. Um in den kleinen Räumen, welche aus dem Heizblock herausragen, eine Kondensation des Ammoniaks zu verhindern, bestrahlte eine Elektroplatte mit ihrer ganzen Fläche den Kopf des Autoklaven und das Manometer bei allen Versuchen in der gleichen Weise, so daß die Temperatur an der kältesten Stelle des Gerätes 140° C nicht unterschritt.

Zwecks Eichung dieser Anordnung wird in den Autoklaven ein Glaskörper eingelegt, der gleich ist dem Volumen von Gefäß plus Einwaage der nachfolgenden eigentlichen Messung. In dem Autoklaven wird bei der Temperatur

[2] Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

der festen Kohlensäure eine solche Menge von weitgehend gereinigtem und getrocknetem NH_3 eingeführt, daß nach Anschluß des Autoklaven und Anheizen auf etwa 200° sich ein Druck von größenordnungsmäßig 200 Atm. (= physikalische Atmosphären) einstellt. Nun wird bei konstanter Temperatur (= t) der Ammoniak in gemessenen Portionen (Gasbürette mit einem mit NH_3 gesättigten Paraffinöl als Verschlußflüssigkeit) abgelassen und nachher jedesmal der zugehörige Wert p am Manometer abgelesen. Wenn auf diese Weise der gesamte Überdruck aus dem Autoklaven beseitigt ist, so kann man die Ergebnisse in einer Kurve darstellen, wie sie beispielsweise in der Abb. 2 als Kurve a gezeichnet ist. In dieser Abb. 2 ist auf der Abszisse die jeweils in der Apparatur enthaltene Anzahl Mole NH_3 aufgetragen und auf der Ordinate der bei einer Temperatur $t = 208°$ C beobachtete zugehörige Druck in Atm. Die so ermittelte „Eichkurve" a stimmt mit dem aus einer modifizierten *van der Waals*schen Gleichung errechneten Verlauf gut überein.

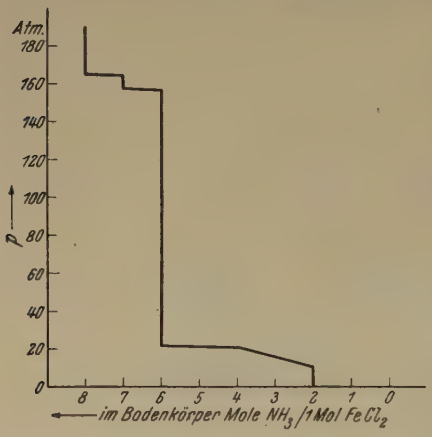


Abb. 3. Veränderung des an das $FeCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $FeCl_2$) im Verlaufe des bei 208° durchgeführten isothermen Abbaues.

Nachdem die Eichkurve a aufgenommen worden war, wurde der Versuch in der gleichen Weise wiederholt, jedoch vor der Füllung des Autoklaven mit NH_3, in diesem Fall 3,630 g $FeCl_2$, in einem offenen Wägegläschen eingeführt. Das $FeCl_2$ wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* (loc. cit.) beschrieben ist. Als Ergebnis dieser Versuchsreihe resultierte die in der Abb. 2 gezeichnete Kurve b. Durch Vergleich der Kurve b mit der Eichkurve a kann für jeden Druck angegeben werden, wie groß der Gehalt der in dem festen Bodenkörper enthaltenen Menge NH_3 war. Charakteristisch für den Verlauf des Abbaues sind die horizontalen Kurvenäste, welche das Vorhandensein zweier fester Phasen konstanter Zusammensetzung bezeichnen. Da die Lage einer Gesamtkurve durch etwa 140 experimentell bestimmte Punkte festgelegt ist, so sind auch die relativ kurzen Horizontalen in der linken oberen Ecke der Abb. 2 durch je 6 bis 7 Punkte belegt.

Auf der Grundlage der Abb. 2 sind in der Abb. 3 auf der Abszisse die Anzahl Mole NH_3 pro 1 Mol $FeCl_2$ eingetragen, welche bei $t = 208°$ und dem auf der Abszisse aufgetragenen Druck = p (Atm.) in dem Bodenkörper enthalten waren. Der sich so ergebenden bekannten Treppenkurve entnimmt man, daß außer den bereits bekannten $FeCl_2$-Ammoniakaten *in dem überkritischen Gebiet auch noch ein* $FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$ *und ein* $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *existenzfähig ist.*

Die gleichen Versuchsreihen, wie sie vorangehend (Abb. 1 bis 3) für $t = 208°$ beschrieben sind, wurden mit den prinzipiell gleichen Ergebnissen auch bei 195, 204, 219, 244 und 275° ausgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind in der ersten Kolonne diese Temperaturen verzeichnet, in der zweiten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{8 \to 7}$, bei welchem das $FeCl_2 \cdot 8\,NH_3$ in das $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ und in der dritten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{7 \to 6}$, bei welchem das $FeCl_2 \cdot 7\,NH_3$ in das altbekannte $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ übergeht.

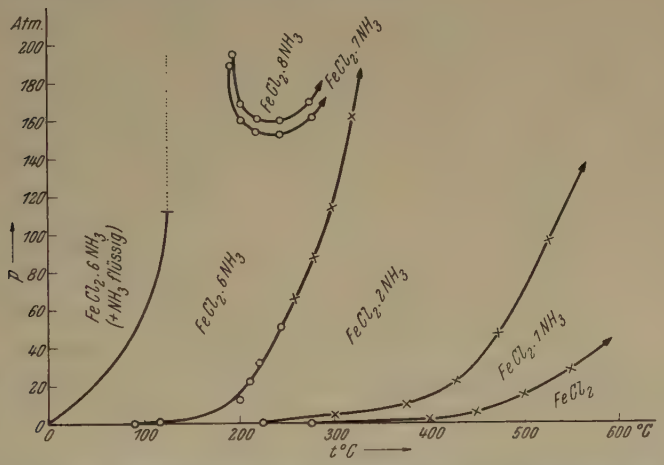


Abb. 4. Die Isochoren (Existenzgebiete) des Systems $FeCl_2/NH_3$. ○ = Beobachtungen von *Biltz* und *Hüttig* (loc. cit.; da alle Beobachtungen unterhalb $p = 1$ Atm. vorgenommen worden sind, liegen diese Punkte praktisch in der Abszisse). — × = die mit Hilfe des *Nernst*schen Wärmetheorems aus den *Biltz-Hüttig*schen Beobachtungen errechneten Werte. — ● = hier erstmalig mitgeteilte Beobachtungen von *Hüttig* und *Kollmann*.

Tabelle 1. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $FeCl_2$.

t° C	195	204	208	219	244	275	
$p_{8 \to 7\,NH_3}$	194	169	165	160	158	169	phys. Atm.
$p_{7 \to 6\,NH_3}$	189	161	157	156	154	162	

Die in der Tabelle 1 eingetragenen Ergebnisse, vermehrt um die bei den gleichen Versuchsreihen vorgenommenen Beobachtungen an den bereits bekannten Ammoniakaten, sind in der Abb. 4 in dem „Isochorendiagramm" mit eingezeichnet.

Das im Abbau erhaltene $FeCl_2$ ist rein weiß und sehr reaktiv. An der Luft oxydiert es sich zu einer rotbraunen Substanz, welche bei langsamer Oxydation die Struktur der *Liesegang*schen Ringe zeigt. —

Wird der Abbau bei einer Temperatur $t = 120°$ C, also bereits im unterkritischen Gebiete durchgeführt, so werden zwischen dem Existenzgebiet des flüssigen NH_3 und der Verbindung $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3$ keine Ammoniakate gefunden.

In der gleichen Weise wie das System $FeCl_2/NH_3$ wurden auch die Systeme $NiCl_2/NH_3$ und $MnCl_2/NH_3$ untersucht. Die Herstellung der ammoniak- und wasserfreien Präparate erfolgte so, wie es bei *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*[3] bzw. bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* beschrieben ist. Wir begnügen uns, unsere im überkritischen Gebiet erhaltenen Ergebnisse in den Abb. 5 ($NiCl_2/NH_3$) und 6 ($MnCl_2/NH_3$) in der gleichen Weise wiederzugeben, wie dies in bezug auf das System $FeCl_2/NH_3$ vorhin in der Abb. 3 geschehen ist.

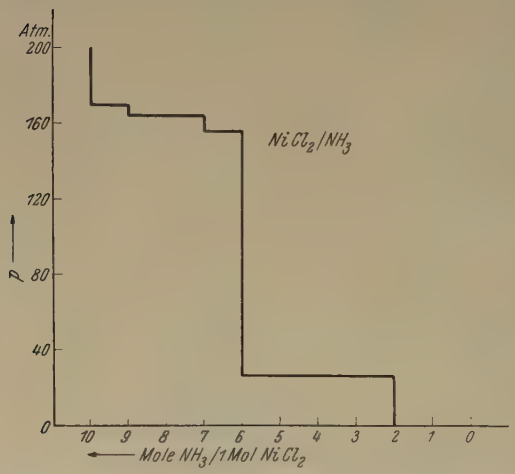


Abb. 5. Veränderung des an $NiCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $NiCl_2$) im Verlaufe des bei 270° durchgeführten isothermen Abbaues.

Der Abb. 5 entnimmt man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $NiCl_2 \cdot 6\,NH_3$, $NiCl_2 \cdot 2\,NH_3$ und $NiCl_2 \cdot 1\,NH_3$ *in dem überkritischen Gebiet auch noch die Verbindungen* $NiCl_2 \cdot 10\,NH_3$, $NiCl_2 \cdot 9\,NH_3$ *und* $NiCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *ein Existenzgebiet besitzen.* Die Abb. 6 zeigt, daß bei den dort eingehaltenen relativ hohen Temperaturen (und entsprechend hohen Drucken) sich zwischen das Existenzgebiet des $MnCl_2 \cdot 6\,NH_3$ und dasjenige des $MnCl_2 \cdot 2\,NH_3$ auch noch ein schmales *Existenzgebiet eines* $MnCl_2 \cdot 4\,NH_3$ einschiebt, das im Gebiet niederer Drucke bzw. niederer Temperaturen (vgl. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, loc. cit.) nicht beobachtet wird und von uns auch schon bei einem bei 220° durchgeführten isothermen Abbau nicht mehr gefaßt wurde. Mit dem $MnCl_2 \cdot 4\,NH_3$ würde eine Analogie zu der Verbindung $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ vorliegen. Darüber hinaus sieht man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $MnCl_2 \cdot 6\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 2\,NH_3$ und $MnCl_2 \cdot 1\,NH_3$ *in dem überkritischen Gebiete auch noch die Verbindungen* $MnCl_2 \cdot 12\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 11\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 10\,NH_3$, $MnCl_2 \cdot 8\,NH_3$ *und* $MnCl_2 \cdot 7\,NH_3$ *existieren.*

Auch bei den Systemen $NiCl_2/NH_3$ und $MnCl_2/NH_3$ wurde der isotherme Abbau bei verschiedenen konstanten Temperaturen ($= t$) ausgeführt und die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in der Tabelle 1 in den Tabellen 2 bzw. 3 zusammengefaßt.

[3] *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*, Z. anorg. allg. Chem. **83**, 163 (1913).

Die Ammoniakate, die nur in überkritischen Gebieten existenzfähig sind, sind thermodynamisch gewiß nicht uninteressant. Hingegen dürfen sie konstitutionschemisch kaum etwas prinzipiell Neues darstellen, indem sie sich wahrscheinlich zwanglos in die bereits bekannte Gruppe der „Überkomplexe" einordnen lassen[4].

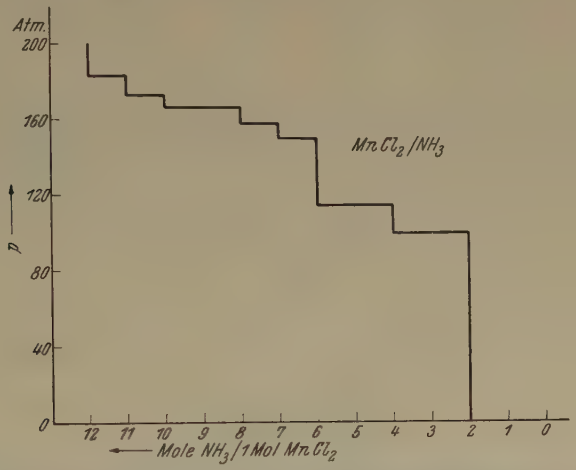


Abb. 6. Veränderung des an $MnCl_2$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $MnCl_2$) im Verlaufe des bei 250° durchgeführten isothermen Abbaues.

Tabelle 2. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $NiCl_2$.

t° C =	219	270
$p_{10 \to 9\ NH_3}$ Atm. =	178	169
$p_{9 \to 7\ NH_3}$ Atm. =	163	164
$p_{7 \to 6\ NH_3}$ Atm. =	150	156; ferner wurden gemessen:
$p_{6 \to 2\ NH_3}$ Atm. =	2,0	25,8

Tabelle 3. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $MnCl_2$.

t° C =	220	250
$p_{12 \to 11\ NH_3}$ =	187	183
$p_{11 \to 10\ NH_3}$ =	175	172,5
$p_{10 \to 8\ NH_3}$ =	172,5	166
$p_{8 \to 7\ NH_3}$ =	167	157
$p_{7 \to 6\ NH_3}$ =	157	150; ferner wurden gemessen:
$p_{6 \to 4\ NH_3}$ =	60	114
$p_{4 \to 2\ NH_3}$ =		90

[4] Vgl. hierzu das Kapitel „Überkomplexe" bei *F. Hein*, Chemische Koordinationslehre, Leipzig: Verlag Hirzel, 1949. Ferner in dem gleichen Werk auch die Angabe über Untersuchungen von *Spacu* (1937) bezüglich der Existenz von Verbindungen des $NiCl_2$ mit 10 bzw. 8 bzw. 7 NH_3.

Über die Behebung der Unbestimmtheiten, welche bei den Beobachtungen der Zersetzungsdrucke von Ammoniakaten auftreten. — Die Ammoniakate des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak.

Von

G. F. Hüttig und **W. Dauschan.**

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die klassische physikalische Chemie macht die Annahme, daß ein jeder starre Stoff, der sich nach dem Reaktionstypus AB starr $\rightarrow A$ starr $+ B$ gasförmig (also z. B. $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) zersetzen kann, bei einer bestimmten Temperatur durch einen eindeutig definierten Zersetzungsdruck (Gleichgewichtsdruck) gekennzeichnet ist. Diese Unterstellung ist jedoch nur dann richtig, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind: 1. Daß der Gleichgewichtsdruck unabhängig ist von den absoluten Mengen und dem Mengenverhältnis der beiden im Gleichgewicht stehenden festen Phasen; dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Gleichgewichtseinstellung ausschließlich in der zwischen den beiden festen Phasen liegenden Phasengrenzfläche erfolgt, 2. daß die beiden festen Phasen in ihrem stabilen Zustand vorliegen, das heißt daß sie nicht infolge einer sehr feinen Verteilung oder von Gitterbaufehlern oder amorpher Beschaffenheit einen undefinierten und zeitlich veränderlichen Mehrgehalt an Energie besitzen, der natürlich die Gleichgewichtseinstellung entscheidend beeinflußt und daß 3. die zur Beobachtung gelangenden Zersetzungsdrucke wirklich thermodynamisch reversiblen Gleichgewichten entsprechen und nicht auf Grund einer sehr starken Verlangsamung des Zersetzungs- (bzw. des hierzu inversen) -Vorganges den Charakter einer konstanten Einstellung nur vortäuschen. — Schließlich haben wir die Annahme gemacht, daß die beiden festen Phasen

eine konstante chemische Zusammensetzung haben, daß also die Bildung fester Lösungen zwischen beiden nicht möglich ist.

Bei den Ammoniakaten der Halogenide der zweiwertigen Metalle sind diese Forderungen im ganzen und großen erfüllt und in der Tat waren die hier angestellten Beobachtungen auch die Grundlage des Kernstückes der von *W. Biltz* geschaffenen systematischen Verwandtschaftslehre. In der Darstellung der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung verlaufen die Abbauvorgänge meist recht befriedigend entsprechend einer Treppenkurve, doch stellt diese Stoffklasse in dieser Beziehung eine glückliche Ausnahme dar. Bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle, ebenso auch bei den Oxydhydraten und Karbonaten können die Treppenkurven bis zur völligen Unkenntlichkeit verwaschen sein; die vorangehend aufgestellten Voraussetzungen sind also keineswegs erfüllt[1]. So kommt es auch, daß beispielsweise bei den Ammoniakaten der Halogenide der dreiwertigen Metalle noch weitgehende Unklarheit über die daselbst existierenden, stöchiometrisch definierten Verbindungen besteht und die Erscheinungen kolloidchemischen Charakters überwuchern.

Eine Minderung oder vielleicht praktisch auch völlige Beseitigung der aus dem Nichterfülltsein der vorangehend formulierten Punkte 2 und 3 sich ergebenden Schwierigkeiten kann so erfolgen, daß die Abbauversuche bei höheren Temperaturen und dementsprechend auch höheren Drucken durchgeführt werden. Die gesteigerte Temperatur wird sowohl vergrößernd auf die Einstellungsgeschwindigkeit wie auch auf die Alterungsgeschwindigkeit wirken und man darf dann hoffen, daß die Beobachtungen den thermodynamisch endgültigen Gleichgewichten entsprechen, also die erwünschten wohl definierten Resultate liefern.

Während die bisherigen Beobachtungen von Zersetzungsdrucken an Ammoniakaten durchwegs nur in Anordnungen vorgenommen wurden, die keine über 1 Atm. liegenden Drucke zu messen gestatteten, können mit der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Apparatur auch Gebiete bis zu 200 Atm. Überdruck und entsprechend hohe Temperaturen der Beobachtung zugänglich gemacht werden. Wir haben diese An-

---

[1] *F. Ephraim* führt aus, daß „auch bei Ammoniakaten ein beträchtlicher Einfluß der Vorgeschichte des Salzes auf die Ammoniakanlagerungsfähigkeit beobachtet wurde, derart, daß nicht nur die Tension des Ammoniakates sich ändert, sondern daß sogar die Abbaustufen andere wurden. . . . Die ganze Erscheinung erinnert an die Entwässerungsverhältnisse bei Gelen, unterscheidet sich aber davon doch wesentlich durch das häufige Auftreten stöchiometrisch ganzzahliger Verhältnisse, wie auch durch den meist sprunghaften Abbau zu einer Stufe wesentlich niedrigeren Ammoniakgehaltes . . .“

Wir werden daher den Angaben von *F. Ephraim* und *R. Bloch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2692 (1926), demzufolge das $LaCl_3$ Ammoniakate mit 8, 5, 3, 2, 1 Mole NH_3 bilden kann, keine Alleingültigkeit zusprechen.

ordnung zur Untersuchung des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak verwendet.

Als Ausgangsmaterial wurde ein reines $LaCl_3$-Präparat verwendet, das uns die Treibacher Chemischen Werke in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten. Die Entfernung des Kristallwassers erfolgte nach der Methode von *G. Jantsch* und Mitarbeitern[2] durch allmählich ansteigendes Erhitzen bis zu 350° in einem HCl-Gasstrom in der Dauer von 8 bis 10 Stdn. Das so gewonnene Präparat enthielt 56,58% La und 43,26% Cl (theoretische Werte: 56,64% La und 43,40% Cl).

In der Versuchsanordnung wurden zunächst Isothermen an einem bekannten System ($MnCl_2/NH_3$) ausgeführt und die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit den in der Literatur gut verankerten Ergebnissen festgestellt. Mit Rücksicht auf die hohe Hygroskopizität des $LaCl_3$ erfolgte dessen Einwaage unter Wahrung aller Vorsichtsmaßnahmen in Phiolen, welche im zugeschmolzenen Zustand in den Autoklaven eingeführt wurden. Die Zertrümmerung der Phiole durch Schütteln erfolgte erst, nachdem der Autoklav bei der Temperatur der festen Kohlensäure mit Ammoniak gefüllt war. — Nachdem das flüssige NH_3 mit dem $LaCl_3$ während etwa 12 Stdn. in Berührung war, wurde der Autoklav auf 195° gebracht, was zu einem Druckanstieg über 200 Atm. führte. Zwecks Alterung des Bodenkörpers wurde die Anordnung etwa in der Dauer von 24 Stdn. in diesem Zustand belassen. Hierauf erfolgte der isotherme Abbau so, wie er in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist. Es wurde eine größere Anzahl von Versuchsreihen mit verschieden großen Einwaagen und verschieden hohen Temperaturen durchgeführt; jedesmal wenn der Abbau beendet war, wurde neuerlich durch Versetzen mit NH_3 der Anfangszustand hergestellt und der Abbau wiederholt. Überdies wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers mehrfach durch analytische NH_3-Bestimmungen kontrolliert. Da die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen voneinander nicht in nennenswertem Ausmaße abwichen, genügt die Mitteilung einer einzigen Versuchsreihe. Dies ist in der gleichen Weise wie sie in der Abb. 3 der vorangehenden Mitteilung zur Anwendung kam, in der Abb. 1 der vorliegenden Mitteilung aufgenommen.

Wir stellen zunächst fest, daß unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen eine Treppenkurve resultiert, deren Stufen nicht weniger ausgeprägt sind, als bei den Schulbeispielen der klassischen Chemie. *Es ist also durchaus möglich, auch die Systeme $MeCl_3/NH_3$ und andere in einer von den kolloidchemischen Einflüssen unabhängigen Weise zu beobachten* und somit auch auf diesen Gebieten einen Beitrag zur systematischen Verwandtschaftslehre zu leisten. Die Befürchtung, daß die Anwendung höherer Temperaturen zwar die störenden aktiven Zustände beseitigt, dafür aber Bedingungen schafft, unter denen eine erhöhte Löslichkeit der festen Phasen untereinander die rein stöchiometrischen Verhältnisse verwischt, ist in dem vorliegenden Fall nicht berechtigt; wohl könnte aber dieser Umstand bei den niederen Ammoniakaten des $MnCl_2$ (vgl. die vorangehende Abhandlung) in Er-

[2] *G. Jantsch, H. Rüping* und *W. Kunze*, V. anorg. allg. Chem. **161**, 210 (1929).

scheinung treten. Der in der Abb. 1 der vorliegenden Abhandlung gestrichelt eingezeichnete Kurvenast bezieht sich auf eine Wiederholung des isothermen Abbaues, bei welchem als einzige Abweichung der Versuch bei dem bis 70 Atm. erfolgten Abbau gestoppt und die Anordnung während 24 Stdn. bei 195° gehalten wurde, so daß der Bodenkörper Gelegenheit zu einer Alterung hatte; hierauf wurde der Abbau wie bei der ersten Versuchsreihe fortgesetzt. Wie man sieht, zeigen die Beobachtungen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der ersten Versuchsreihe. Wir dürfen daraus schließen, daß die von uns herbeigeführten Alterungsvorgänge zur praktisch vollständigen Beseitigung der störenden aktiven Zustände geführt haben. — Die Treppenkurve der Abb. 1 zeigt die stabile Existenzfähigkeit der Verbindungen $LaCl_3 \cdot 6\,NH_3$, $LaCl_3 \cdot 4NH_3$ und $LaCl_3 \cdot 2\,NH_3$ an.

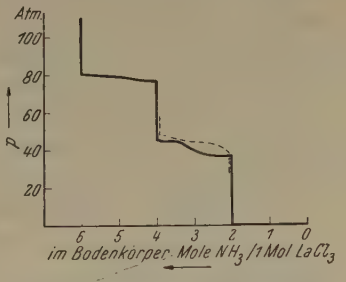


Abb. 1. Veränderung des an dem $LaCl_3$ gebundenen NH_3-Gehaltes (Mole NH_3/1 Mol $LaCl_3$) im Verlaufe des bei 195° durchgeführten isothermen Abbaues.

Das Gesamtbild des Systems $LaCl_3/NH_3$ ist das folgende:

Ein $LaCl_3 \cdot 8\,NH_3$ wird in der Literatur registriert. Dies ist auch richtig, wenn wir auch bei unserem bei 195° durchgeführten Abbau eine solche Verbindung nicht gefaßt haben. Das erklärt sich dadurch, daß diese Verbindung bei 195° einen weit über 220 Atm. liegenden Zersetzungsdruck hat, während unsere Versuche erst etwa bei diesem Druck einsetzen. Als wir nach der beschriebenen Vorbehandlung über dem $LaCl_3$ bei 150° C einen NH_3-Druck von 140 Atm. hielten und nach dem raschen Abblasen des NH_3 den Bodenkörper analysierten, zeigte dieser die Zusammensetzung $LaCl_3 \cdot 8\,NH_3$.

Das $LaCl_3 \cdot 6\,NH_3$ ist von uns außer durch die vorangehende behandelte tensimetrische Analyse auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und auch aus dem Gewichtszuwachs gegenüber der Einwaage identifiziert worden. Aus seinem Zersetzungsdruck von etwa 80 Atm. bei 195° läßt sich nach der *Nernst*schen Näherungsformel ein $Q = 13000$ cal abschätzen.

Ein $LaCl_3 \cdot 5\,NH_3$ und ein $LaCl_3 \cdot 3\,NH_3$ bestehen *nicht*.

Das $LaCl_3 \cdot 4\,NH_3$ hat bei 195° einen Zersetzungsdruck von etwa 40 Atm., was wieder nach der *Nernst*schen Näherungsformel berechnet, einem $Q = 13650$ cal entspricht.

Die Existenz eines $LaCl_3 \cdot 2\,NH_3$ geht aus unserer Kurve einwandfrei hervor und ist auch durch direkte Analyse des Bodenkörpers und durch den Gewichtszuwachs festgestellt worden. Da der Zersetzungsdruck bei 195° unterhalb 1 Atm. liegt, war dessen Bestimmung in unserer

Anordnung nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde sind uns irgendwelche Angaben über ein $LaCl_3 \cdot 1\,NH_3$ insbesondere über die Frage seiner Existenz oder Nichtexistenz auf Grund unserer Beobachtungen nicht möglich.

Die Ammoniakate des Chlorids des Lanthans zeigen gewisse Analogien mit den Ammoniakaten der Halogenide des Bariums, welches Metall im periodischen System neben dem Lanthan steht. So gibt es bei dem BaJ_2 außer Verbindungen mit 10 und 9 NH_3 (die Frage nach der Existenz solcher hoher Verbindungen ist bei dem $LaCl_3$ noch nicht geprüft worden) solche mit 8, 6, 4 und 2 NH_3[3].

Die chemische Koordinationslehre deutet die „maximale Koordinationszahl" als eine Raumzahl, welche um so größer ist, je mehr Platz um das Zentralatom ist, je größer also unter vergleichbaren Verhältnissen das Zentralatom ist. Die Größe dieses Zentralatoms wurde gelegentlich symbat dem Atomvolumen des betreffenden Elementes gesetzt[4], wohingegen später von anderen Seiten mit Recht darauf hingewiesen wurde, daß hier eher ein symbater Gang mit dem Ionenradius des Zentralatoms erwartet werden müßte. Da auch zwischen Atomvolumen und dem Ionenradius meist ein symbater Verlauf besteht, war diese Frage weder experimentell entscheidbar, noch von grundsätzlicher Bedeutung. Wohl kann aber dieser Frage nähergetreten werden, wenn auch über die Ammoniakate der Halogenide der seltenen Erdmetalle klare Ergebnisse vorliegen. Wenn man in der Reihe dieser Metalle sich vom Lanthan in der Richtung ansteigender Atomgewichte bis zu dem Cassiopeium fortbewegt, so nimmt der Ionenradius kontinuierlich ab, und zwar von etwa 1,26 Å bei dem La bis etwa 0,98 Å bei dem Cp („Lanthanidenkontraktion"). Auch das Atomvolumen nimmt im allgemeinen in der angegebenen Richtung ab, in dem es bei La etwa 22,0 und bei Cp etwa 17,5 beträgt; aus dieser abfallenden Reihe sticht das Eu mit dem ungewöhnlichen hohen Wert von 29 und das Yb mit etwa 24,5 hervor. Bei dem Scandium liegt sowohl der Atomradius (= 0,82 Å) wie auch das Atomvolumen (= 12) niedriger als bei allen Metallen der vorangehend betrachteten Reihe. Wenn nun etwa zwischen den maximalen Koordinationszahlen des Sc, La und Eu Verschiedenheiten bestehen, so müssen die Zahlen in der angegebenen Reihenfolge ansteigen, wenn sie symbat dem Atomvolumen gehen, sie müssen hingegen in der Reihenfolge Sc, Eu und La ansteigen, wenn sie symbat dem Ionenradius gehen.

A. Pistorius[5] hat aus einem Scandiumoxyd aus der Sammlung des

---

[3] *G. F. Hüttig* und *W. Martin*, Z. anorg. allg. Chem. **125**, 269 (1922).

[4] *G. F. Hüttig*, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 135 (1925).

[5] *A. Pistorius*, Diplomarbeit an dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag, 1945 (bisher unveröffentlicht).

verstorbenen, in der Chemie der seltenen Erdmetalle sehr verdienten Prof. *R. J. Meyer*, das nach dessen seinerzeitigen Angaben 99,5% Sc_2O_3 enthielt, ferner aus einem Lanthanoxyd „Merck“ und schließlich auch aus einem Europiumoxyd, das uns seinerzeit in einer Menge von 0,2 g von Prof. *Tomaschek*, München, zur Verfügung gestellt und von diesem als sehr reines Produkt bezeichnet wurde, durch Auflösen in Salzsäure und durch Trocknen der wasserhaltigen Chloride die reinen wasserfreien Salze erhalten. Hierauf wurde in einem abgeschlossenen Raum über die Einwaagen bei — 80° flüssiges NH_3 kondensiert, worauf man das überschüssige NH_3 bei Zimmertemperatur abdunsten ließ und dann die Gewichtszunahme des Bodenkörpers bestimmte. Auf diese Weise wurden die Bodenkörper $ScCl_3 \cdot 5{,}75\,NH_3$ (also näherungsweise ein Hexammin), ferner $LaCl_3 \cdot 7{,}85\,NH_3$ und im Parallelversuch $LaCl_3 \cdot 7{,}96\,NH_3$ (also ein Oktammin in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von *F. Ephraim* und *R. Bloch*, loc. cit., und auch mit den unsrigen) und $EuCl_3 \cdot 9{,}98\,NH_3$ (also ein Dekammin) gefaßt. Dieses Ergebnis würde für eine Parallelität der maximalen Koordinationszahl mit den Atomvolumen und nicht mit den Ionenradien sprechen.

Über die Diffusion von Silber in Kupfer.

Von

H. Schreiner und **H. H. Mayr.**

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Die Diffusion von Kupfer in Silber wurde von *W. Seith* und *E. Peretti*[1] mit Hilfe von analytischen Methoden beobachtet. Eine viel größere Genauigkeit der Diffusionsmessungen ergeben die Radioindikatorverfahren. In der vorliegenden Arbeit wurde unter Benützung des Silberisotops ^{110}Ag die Diffusion des Silbers in Kupfer gemessen. Als Ausgangsmaterial wurde ein Elektrolytkupfer mit 99,95% Cu benützt, das durch Umschmelzen und Ziehen zu einem Stab geformt, von dem Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 1,5 mm abgedreht wurden. Das Silberisotop ^{110}Ag wurde aus dem Pile in *Harwell* mit einem Reinheitsgrad von 99,95% bezogen. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Herstellungsprozeß	^{109}Ag (n, γ) →	^{110}Ag	
Strahlung	—	β	γ
Energie der Strahlung in MeV	—	2,97	1,48
		0,57	0,9
		0,19	0,66
		0,09	—
Halbwertszeit	—	225 d	
Ausgangsmaterial	^{109}Ag	—	
Andere Isotope	—	keine	
Einheit	—	5 g	

[1] Z. Elektrochem. 42, 570 (1936).

Bei allen Versuchen wurde ein mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Argon als Schutzgas verwendet.

Von den vielen in der Literatur beschriebenen Diffusionsanordnungen wurde im wesentlichen die von *R. Lindner*[2] beschriebene Apparatur verwendet. Dabei werden zwei Tabletten, von denen die eine aktiv, die andere inaktiv ist, mit ebenen polierten Oberflächen aufeinandergepreßt und unter Druck gehalten, auf die Diffusionstemperatur gebracht. Nach erfolgter Diffusion werden die Tabletten wieder getrennt und die übergegangene Menge der aktiven Komponente bestimmt. Theoretisch ist der Anwendungsbereich dieser Methode unbegrenzt. In der Praxis ist die geringste damit meßbare Diffusion einerseits durch die Größe der Anfangsaktivität gegeben, anderseits wird erst bei einer bestimmten Temperatur die Atombeweglichkeit in der Grenzfläche einen genügenden Kontakt gewährleisten. Die obere Grenze ist durch die bei höheren Temperaturen eintretende Verschweißung festgelegt, wodurch eine beschädigungsfreie Trennung der Tabletten in der Kontaktzone nicht mehr möglich ist.

Stahlfedern, die in der nichterhitzten Zone liegen, übertragen den Druck über Tonröhren auf die zwischen Platinfolien eingespannten Tabletten. Es lassen sich gleichzeitig bis zu vier Tablettenpaare einspannen. Die Temperaturmessung wird durch Pt-Pt/Rh-Thermoelemente durchgeführt. Die Drähte sind im Innern der Tonröhren geführt und berühren mit ihrer Lötstelle die obere Platinfolie. Der Apparat befindet sich in einem unten zugeschmolzenen Quarzrohr mit Schliffhülse und Hahn. Dies gestattet Versuche im Vakuum und unter Schutzgas. Im elektrischen Ofen läßt sich die Anordnung mit einem Regeltransformator während der Versuchsdauer auf konstanter Temperatur halten.

Die Tabletten wurden metallographisch geschliffen und poliert. Je eine Cu- und eine ^{110}Ag-Tablette wurden mit den polierten Flächen gegeneinander in die Apparatur eingesetzt. Anschließend wurde während 30 Min. evakuiert (entgast), darnach mit Argon gespült und die Versuche bei 300 Torr Argonfüllung (20° C) vorgenommen. Die Diffusionsversuche wurden mit jeweils zwei Tablettenpaaren bei 460, 500, 550 und 600° C durchgeführt. Die Diffusionszeit betrug bei 460° 630 Min., bei 500° 288 Min., bei 550 und 600° 144 Min. Nach dem Versuch werden die Tabletten durch Abheben getrennt und die Aktivität des in die Cu-Tablette diffundierten ^{110}Ag gemessen.

Die radioaktiven Messungen wurden gleich nach der Diffusion mit einer Zählglocke (vom Institut für Radiumforschung in Wien freundlicherweise zur Verfügung gestellt) vorgenommen, die Impulse in einem *Neher-Harper*-Zählstromkreis mit 32facher Untersetzungsmöglichkeit verstärkt und von einem Zählwerk registriert.

Zur Auswertung wurde folgende Gleichung herangezogen:

$$S = q\, C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \tag{1}$$

wobei S = überdiffundierte Menge, q = Kontaktfläche, C_0 = Konzentration in Impulse pro cm^3, t = Diffusionszeit.

Aus den Meßdaten errechnen sich die in Tabelle 2 angegebenen Diffusionskonstanten.

---

[2] J. chem. Soc. London **1949**, 395.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante läßt sich mit Hilfe der *Arrhenius*schen Beziehung beschreiben:

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \qquad (2)$$

Tabelle 2.

°C	D
460	$1{,}10 \cdot 10^{-20}$ cm² · sec.$^{-1}$
500	$3{,}72 \cdot 10^{-19}$ cm² · sec.$^{-1}$
550	$1{,}023 \cdot 10^{-17}$ cm² · sec.$^{-1}$
600	$7{,}72 \cdot 10^{-16}$ cm² · sec.$^{-1}$

Die nach dieser Gleichung ausgewerteten Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Durch die Meßpunkte läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen zwanglos eine Gerade legen. Es muß erwähnt werden, daß der Punkt bei 600° mit einem kleineren Gewicht berücksichtigt ist, da hier schon eine festere Verschweißung eintrat, wodurch eine einwandfreie Trennung der Tabletten erschwert wurde.

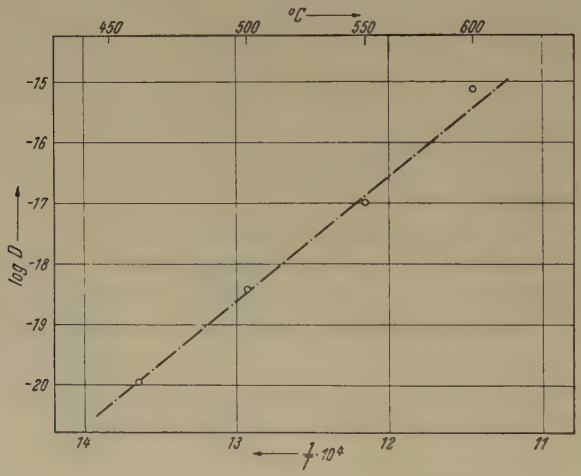


Abb. 1.

Aus Gl. (2) berechnet sich die Aktivierungswärme für den Platzwechselvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Dieser Wert ist etwa dreimal größer als für den reziproken Vorgang der Diffusion von Kupfer in Silber[1]. Es wurden dort analytische Bestimmungsmethoden angewandt bei Diffusionstemperaturen über 700° C. Um einen Vergleich durchführen zu können, wurde über 100° extrapoliert.

Zusammenfassung.

Es werden die Diffusionskonstanten von ^{110}Ag in Kupfer bei 460, 500, 550 und 600° C mitgeteilt. Zur Anwendung gelangte die Kontaktmethode, bei der eine radioaktive Silbertablette ^{110}Ag auf eine inaktive

Kupfertablette mit ebenen polierten Oberflächen gepreßt und auf Diffusionstemperatur gebracht wurde. Nach beendigter Diffusion wird die inaktive Kupfertablette abgehoben und die Aktivität des eindiffundierten ^{110}Ag in einer Zählrohrapparatur gemessen. Die Ergebnisse erfüllen die *Arrhenius*sche Beziehung und es errechnet sich die Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang Silber in Kupfer zu 94800 cal. Unser weiteres Interesse gilt der gleichen Größe bei Sinterkörpern des gleichen Systems, jedoch mit porösen Komponenten (Sinterkörpern) in Abhängigkeit von deren Vorgeschichte, des Porenvolumens und der Form und Verteilung der Poren.

Zur Theorie der Halogenatbildung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 15. Juni 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Im Zuge der Durcharbeitung der bekanntlich sehr umfangreichen Literatur über die Kinetik der Halogenatbildung, worüber ich zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichten werde, glaube ich den Mechanismus ermittelt zu haben, der die vielen kinetischen Beziehungen, die für die genannte Reaktion je nach den Versuchsbedingungen aufgestellt worden sind, *einheitlich* decken dürfte.

Bildung von Halogenat *aus Hypohalogenit* scheint sich über das vorgelagerte Gleichgewicht

$$K_1'^{1};\quad 2\,HXO \rightleftharpoons X_2O_2^{2-} + 2\,H^+$$

zu vollziehen, gefolgt von dem geschwindigkeitbestimmenden Schritt, der ersten Stufe der Abladung von $X_2O_2^{2-}$ durch Halogenkation X^+ zu X_2O_2:

$$k_1;\quad X_2O_2^{2-} + X^+ \rightarrow X_2O_2^- + X \rightarrow X_2O_2 + X^-,$$

einer electron transfer Reaktion, der, gleichfalls im Wege von Elektron-Übertragung Abladung auch durch X_2, in ihrer ersten Stufe mit geschwindigkeitbestimmend, parallel geschaltet sein dürfte:

$$k_2;\quad X_2O_2^{2-} + X_2(X^+X^-) \rightarrow X_2O_2^- + X_2^-(XX^-) \rightarrow X_2O_2 + 2\,X^-;$$

die weiteren Reaktionslinien sind — abgesehen von ihrer Richtung — dieselben wie jene, die, wie ich vor einiger Zeit am Beispiel des Jodats

[1] Strichelung bedeutet „Gleichgewichtskonstante", ausgedrückt in Konzentrationen (Mol/l), und nicht in Aktivitäten.

[2] Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

ausgeführt[2] habe, auch beim entgegengesetzten Verlaufe, der Halogenatzersetzung, durchlaufen werden:

$$X_2O_2 \rightleftarrows XO_2^+ + X^-$$
$$XO_2^+ + O^{2-} \rightleftarrows XO_3^-\ ^3.$$

Demnach setzt sich die Halogenatbildung aus Hypohalogenit aus folgenden Brutto-Teilreaktionen zusammen, deren Richtung durch → gekennzeichnet sei:

$$2\,HXO \rightarrow X_2O_2^{2-} + 2\,H^+$$
$$HXO \rightarrow X^+ + OH^- \qquad HXO + X^- + H^+ \rightarrow X_2 + H_2O$$
$$X^+ + X_2O_2^{2-} \rightarrow X_2O_2 + X^- \qquad X_2 + X_2O_2^{2-} \rightarrow X_2O_2 + 2\,X^-$$
$$X_2O_2 \rightarrow XO_2^+ + X^-$$
$$XO_2^+ + O^{2-} \rightarrow XO_3^-$$
$$OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+ \qquad H_2O \rightarrow O^{2-} + 2\,H^+$$
$$3\,HXO \rightarrow XO_3^- + 2\,X^- + 3\,H^+.$$

Obiger Mechanismus führt zu der Kinetik:

$$\frac{d(XO_3^-)}{dt} = [X_2O_2^{2-}]\{k_1[X^+] + k_2[X_2]\} =$$
$$K'_1 \frac{[HXO]^2}{[H^+]^2}\{k_1[X^+] + k_2[X_2]\}.$$

Aus dieser im Grunde genommen einfachen Kinetik ergibt sich — bei allgemeinster Fassung — ein außerordentlich komplizierter Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substratzusammensetzung: die Konzentrationen der maßgebenden Partner müssen dem nachfolgenden Gleichungsschema[4] entnommen werden, das, abgesehen von der Undurchsichtigkeit, die die rechnerische Auswertung mit sich bringt, mit Konstanten belastet ist, deren numerischer Betrag zur Zeit nicht oder nicht hinreichend feststeht:

$$j^5 = (XO^-) + (HXO) + (X_2)$$
$$\frac{(HXO)[H^+][X^-]}{(X_2)} = {}_XK'_H \cdot \frac{1-\beta}{1-\alpha}^6$$
$$\frac{[H^+](XO^-)}{(HXO)} = K'_{HXO} \cdot (1-\alpha)$$

[3] bzw. $XO_2^+ + H_2O \rightleftarrows XO_3^- + 2\,H^+$.

[4] Unter Voraussetzung der Vorlage von OH^--Ionen der Konzentration $[OH^-]$, also Bestand der H^+-Konzentration $[H^+]$, sowie der Vorlage von X^--Ionen der Konzentration $[X^-]$, — abgesehen von dem weiter unten erörterten Sonderfalle der Chloratbildung. — Eckige Klammerung bedeute die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Mol/l). — $[XO^-]$ sei mit (XO^-) identifiziert.

$$\frac{\{\alpha\,(HXO) + \beta\,(X_2)\}\,[OH^-]}{(HXO)} = \Gamma'_{HXO} \cdot (1 - \alpha)$$

$$\frac{\{\alpha\,(HXO) + \beta\,(X_2)\}[X^-]}{(X_2)} = \Gamma'_{X_2} \cdot (1 - \beta);$$

hierbei ist vorausgesetzt, daß X^+-Lieferant nicht nur HXO ($\rightleftarrows X^+ + OH^-$; Dissoziationsgrad α) ist, sondern auch, etwa bei außerordentlicher Verdünnung, X_2 ($\rightleftarrows X^+ + X^-$; Dissoziationsgrad β); im allgemeinen wird wohl $1 - \alpha$ und $1 - \beta$ gleich 1 gesetzt werden können.

Exemplifiziert an dem weitaus einfachsten Falle, der *Chloratbildung aus Hypochlorit und unterchloriger Säure*[7]:

Da hier die gegenläufige Hydrolysereaktion praktisch unterbleibt[8], also praktisch ein Zwei-Komponenten-System ($ClO^- + HClO$) vorliegt, kann die Einbeziehung der oben an zweiter und fünfter Stelle angeführten Zusammenhänge praktisch entfallen:

$$j = (ClO^-) + (HClO)$$

$$[HClO] \doteq (HClO)$$

$$\frac{[H^+]\,(ClO^-)}{(HClO)} = K'_{HClO}$$

$$[Cl^+] = \Gamma'_{HClO}\,\frac{(HClO)}{[OH^-]}$$

$$\frac{d\,(ClO_3^-)}{dt} = k_1\,[Cl_2O_2^{\,2-}]\,[Cl^+] = k_1\,K'_1\,\frac{(HClO)^2}{[H^+]^2} \cdot \Gamma'_{HClO}\,\frac{(HClO)}{[OH^-]} =$$

$$= \frac{k_1\,K'_1\,\Gamma'_{HClO}}{K'_w}\,\frac{(HClO)^3}{[H^+]} = \frac{k_1 K_1' \Gamma'_{HClO}}{K'_w\,K'_{HClO}}\,(ClO^-)\,(HClO)^2 =$$

$$= \text{prop.}\,(ClO^-)\,(HClO)^2;$$

dies ist die wohlbekannte, von *F. Foerster* und Mitarbeitern vor etwa einem halben Jahrhundert gefundene und seither vielfach bestätigte Geschwindigkeitsformel für den Zerfall

$$3\,ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^-,$$

---

[5] Titrationsergebnis, etwa im Wege der Titration mit As_2O_3.

[6] Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich das Hydrolysegleichgewicht nach beiden Richtungen mit einer im Vergleich zur Halogenatbildung hinreichenden Geschwindigkeit einzustellen vermag, so daß dieses praktisch als dauernd vorliegend angesehen werden darf. Der andere Extremfall, praktische „Einfrierung" des Hydrolysevorganges in Richtung rechts → links, liegt unter Umständen bei Chlorat vor; s. weiter unten.

[7] Unter Absehung von besonderen Reaktionsbedingungen, die zu einem späteren Zeitpunkte diskutiert werden sollen.

[8] S. Anm. 6.

dessen scheinbare, aber offenbar sehr unwahrscheinliche Trimolarität, gekleidet in die vieldiskutierte Form

$$ClO^- + 2\,HClO \rightarrow ClO_3^- + 2\,HCl,$$

nunmehr auf lediglich bimolare Teilvorgänge zurückgeführt ist.

Bildung von Halogenat *aus Halogen* folgt im Prinzipe der gleichen Kinetik wie jener aus Hypohalogenit, doch hat an Stelle des Hydrolyse*gleichgewichts* die Hydrolyse*kinetik*

$$-\frac{d(X_2)}{dt} = {}_X\varkappa\,[X_2] - {}_X\varkappa'\,[H^+]\,[X^-]\,[HXO]$$

zu treten, so daß im Verein mit obiger Beziehung für $\frac{d\,(XO_3^-)}{dt}$ ein System von zwei simultanen Differentialgleichungen vorliegt; demgemäß bedarf es zu zeitlicher Verfolgung der XO_3^--Bildung aus X_2 *zweier* Bestimmungsstücke, etwa[9]

$$j_1 = (X_2)$$
$$j_2 = (XO^-) + (HXO),$$

im Wege zweier laufender Variabeln, etwa (x = Abnahme von X_2, y = Zunahme von XO_3^-)

$$(j_1)_t = (j_1)_{t=0} - x$$
$$(j_2)_t = (j_2)_{t=0} + x - 3\,y.$$

Die außerordentliche Undurchsichtigkeit der sich solcherart ergebenden Kinetik liegt auf der Hand: die an sich komplizierte Kinetik der zweiten Stufe, der Hypohalogenit → Halogenat-Umsetzung, wird weiterhin noch dadurch kompliziert, daß sich diese zweite Stufe, in Gegensatz zu den meistens beobachteten Fällen, sehr viel langsamer vollzieht als die ihr vorangehende erste, die Halogen → Hypohalogenit-Umsetzung; so kommt es zu Anreicherung der Zwischenverbindung, des Hypohalogenits, in analytisch greifbarer Konzentration, die denn auch tatsächlich erfaßt werden muß, um zum zeitlichen Fortschritte der Halogenatbildung zu gelangen.

[9] Oder etwa gleichzeitige Bestimmung von (X^-) und (XO_3^-).

Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen.

I. Über Substanzen, welche den Austritt des Chromatins aus Zellkernen im Wurzelmeristem von *Allium*-Arten bewirken.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Keck, W. Frisch-Niggemeyer, Dieta Ascher und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In einer früheren Mitteilung[1] berichteten wir über bemerkenswerte cytologische Wirkungen eines Extraktes aus Speisezwiebel *(Allium cepa)*. Höhere Konzentrationen dieses Extraktes verursachten in den Wurzelspitzen derselben Pflanze das Auftreten von spindelgehemmten Mitosen, während verdünntere Lösungen vorwiegend Chromosomenfragmentation bewirkten. Wir konnten weiters zeigen[2], daß Diallyldisulfid, eine Substanz, deren Vorkommen in Lauchölen seit langem bekannt ist, in wäßriger Lösung in entsprechenden Verdünnungen die Mitosen im Wurzelmeristem der Speisezwiebel in ähnlicher Weise wie der Zwiebelextrakt beeinflußt.

In Fortsetzung dieser Versuche wollten wir feststellen, ob Extrakte aus der nahe verwandten Species *Allium sativum* (Knoblauch), von welcher bekannt ist, daß ihre Zwiebeln relativ große Mengen Diallyldisulfid enthalten, gleichartig wirken können. Es konnte tatsächlich festgestellt werden, daß größere Verdünnungen derartiger Extrakte sowohl Mitosehemmungen als auch Chromosomenaberrationen im Wurzelmeristem von *Allium cepa* induzieren können[3]; unverdünnter Extrakt zeigte aber bei gleichartigen Versuchen einen ganz anderen, neuartigen Effekt, nämlich einen mehr oder minder vollständigen Austritt der *Feulgen*-positiven Substanz, also des Chromatins, aus den Ruhekernen der Wurzelzellen in das Cytoplasma. Wir schlagen vor, diesen Effekt als *Chromatinolyse* zu bezeichnen.

Methodik.

Der Extrakt wurde auf folgende Art bereitet: 40 g käuflich erhaltener Knoblauchzwiebeln wurden nach Schälen mit 150 ml Leitungswasser versetzt und im Waring-Blendor zerkleinert. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert und diente als Stammlösung.

Die Untersuchung der Einwirkung des unverdünnten Extraktes auf die Wurzeln von *Allium cepa* wurde in ebensolcher Weise vorgenommen,

---

[1] *K. Keck* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 559 (1951).
[2] *O. Hoffmann-Ostenhof* und *K. Keck*, Mh. Chem. **82**, 562 (1951).
[3] *K. Keck* und *O. Hoffmann-Ostenhof* (unveröffentlichte Ergebnisse).

wie wir es seinerzeit[1] beschrieben haben. Bei Untersuchung der Wirkung auf die Wurzeln von *Allium sativum* wurden Knoblauchzwiebeln zuerst 4 bis 5 Tage lang in Leitungswasser angekeimt, bis die Wurzeln eine Länge

Abb. 1. Epidermiszelle der Wurzel von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

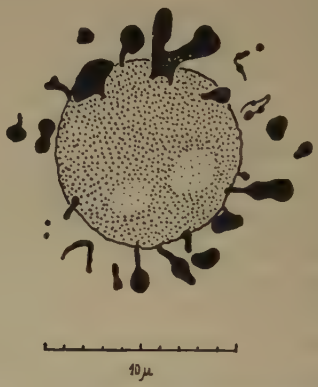


Abb. 2. Kern einer Meristemzelle aus der Wurzel von *Allium sativum* mit unvollständigem Chromatinaustritt nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

Abb. 3. Meristemzelle der Wurzel von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

Abb. 4. „Überraschte" Metaphase aus dem Wurzelmeristem von *Allium sativum* nach 4stündiger Behandlung mit unverdünntem Knoblauchextrakt.

von etwa 15 mm hatten. Die Einwirkung des Extraktes und die weitere Behandlung erfolgte gleichartig wie bei *Allium cepa*. Ein Teil der Präparate wurde der Plasmagegenfärbung mit Lichtgrün FS *(Grübler)* unterzogen.

Ergebnisse und Diskussion.

Bei der Untersuchung der auf die geschilderte Weise erhaltenen Präparate von *Allium cepa* wie auch von *Allium sativum* fiel es vorerst auf, daß zahlreiche Zellen in den behandelten Wurzeln im Cytoplasma *Feulgen*-positive Substanz in Form von kugeligen oder fadenförmigen Gebilden enthielten. Die Erscheinung muß als ein Austritt des Chromatins aus dem Kern in das Cytoplasma gedeutet werden. In manchen derartig beeinflußten Zellen läßt sich im Kern überhaupt kein Chromatin mehr nachweisen; die Kerne geben also keine *Feulgen*-Reaktion, sie lassen sich aber bei Gegenfärbung mit Lichtgrün anfärben und zeigen eine feine netzartige Reststruktur (Abb. 1). In anderen Zellen ist der Chromatinaustritt aus dem Ruhekern nicht vollständig und es lassen sich oft Zwischenstadien beobachten, so besonders faden- oder fingerförmige Ausstülpungen von Chromatin, welche sich von der Kernwand in das umgebende Plasma erstrecken (Abb. 2). Die Nucleolen erscheinen in diesen Kernen unverändert.

Je nach der Zellart weisen die Chromatinteilchen im Plasma verschiedene Formen auf. In den typischen Meristemzellen sind sie teils körnig, fadenförmig oder bilden größere unregelmäßige Schollen (Abb. 3). In Zellen, welche bereits eine gewisse Differenzierung aufweisen, also dem Rindenparenchym, der Kalyptra oder der Epidermis der Wurzel angehören, finden sich durchwegs kugelförmige oder seltener elliptische Chromatinpartikel im Cytoplasma (Abb. 1), was auf eine geringere Plasmaviskosität oder entsprechende Oberflächenverhältnisse in diesen Zellen schließen läßt.

Den Spezifitätsverhältnissen der *Feulgen*-Reaktion entsprechend muß vor allem angenommen werden, daß die beschriebenen Chromatinteilchen im Cytoplasma Desoxyribonucleinsäure enthalten. Mit Hilfe der von *Serra* zu einem cytochemischen Nachweis modifizierten Reaktion von *Sakaguchi*[4] konnte aber in entsprechenden Mikrotomschnitten gezeigt werden, daß in den Chromatinteilchen auch hohe Konzentrationen von Arginin enthalten sind. Da ein hoher Argiringehalt für Histone charakteristisch ist, welche im Kern mit der Desoxyribonucleinsäure zu sogenannten Nucleohistonen zusammentreten, muß nach diesem Befund angenommen werden, daß nicht nur die Desoxyribonucleinsäure, sondern das komplette Nucleohiston aus dem Kern austritt.

Die durch die Einwirkung des Extraktes betroffenen („überraschten") Mitosen zeigen folgendes Bild: Die Chromosomen erfahren eine Auflockerung und verkleben miteinander unter Bildung teils netzartiger,

---

[4] *S. Sakaguchi*, J. Biochemistry **5**, 25 (1925). — *J. A. Serra*, Naturwiss. **32**, 46 (1944). — *J. A. Serra* und *A. Queiroz Lopes*, Naturwiss. **32**, 47 (1944).

teils blasiger Strukturen (Abb. 4). Eine Ablösung von Chromatinpartikeln aus den Chromosomen wird nur selten beobachtet.

Es ist uns bisher noch nicht gelungen, die für den geschilderten Effekt, die Chromatinolyse, verantwortlichen Faktoren des Knoblauchextraktes eindeutig festzustellen. Einer dieser Faktoren scheint entweder thermolabil oder leicht flüchtig zu sein, was uns dazu veranlaßte, den Extrakt auf die Anwesenheit verschiedener Fermente zu untersuchen. Es konnte die Anwesenheit einer stark wirksamen Desoxyribonuclease, welche in verschiedener Hinsicht bemerkenswerte Eigenschaften aufwies und in der II. Mitteilung dieser Reihe[5] beschrieben wird, sowie einer Phosphomonoesterase vom Typus A_{II} nach *Folley* und *Kay*[6] festgestellt werden. Hingegen scheint der Extrakt keine Proteasen und auch keine Ribonuclease zu enthalten. Ob und wieweit die aufgefundenen Enzyme, insbesondere die Desoxyribonuclease, an der Chromatinolyse mitwirken, konnte bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden.

Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen.

II. Über eine bisher noch unbekannte Desoxyribonuclease.

Von

W. Frisch-Niggemeyer, K. Keck, Hilkka Kaljunen und O. Hoffmann-Ostenhof.

(Kurze Mitteilung.)

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Juli 1951. Vorzulegen in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Wie in der vorhergehenden Arbeit[1] berichtet wurde, gelang es uns, in einem Knoblauchextrakt die Anwesenheit eines Enzyms nachzuweisen, welches imstande ist, Desoxyribonucleinsäure abzubauen. Da diese Desoxyribonuclease Eigenschaften zeigt, welche sie wesentlich von anderen Enzymen der gleichen Wirkung unterscheidet, bringen wir hier eine kurze Beschreibung unserer bisherigen Ergebnisse.

---

[5] *W. Frisch-Niggemeyer, K. Keck, H. Kaljunen* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 758 (1951).

[6] *S. J. Folley* und *H. D. Kay*, Ergebn. Enzymforsch. **5**, 159 (1936).

[1] *K. Keck, W. Frisch-Niggemeyer, D. Ascher* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **82**, 755 (1951).

Methodik.

Darstellung des Enzympräparates. 20 g geschälte Knoblauchzwiebeln wurden mit 75 ml Wasser versetzt und 1 Min. lang im Waring-Blendor zerkleinert. Sofort darauf wird durch ein grobes Filter abgesaugt. Der erhaltene Extrakt wird zirka 4 Stdn. bei 8° stehen gelassen, wobei sich ein Niederschlag bildet, welcher durch Abzentrifugieren entfernt wird. Die so erhaltene Rohlösung zeigt eine Desoxyribonucleaseaktivität von 6 Einheiten nach *McCarthy*[2] pro mg mit Trichloressigsäure fällbarem Stickstoff. Das Enzym läßt sich aus der Rohlösung durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat (Sättigungsgrad zwischen 0,25 und 0,35) ausfällen, wodurch eine Anreicherung auf 10 Einheiten/mg N erreicht wird. Durch 15 Min. langes Erhitzen auf 55° fallen aus der Lösung des Ammoniumsulfatniederschlages inerte Proteine aus, wodurch eine weitere Anreicherung auf 14 Einheiten/mg N erfolgt.

Substrat. Die für unsere Versuche als Substrat verwendete Desoxyribonucleinsäure wurde aus Kalbsthymus nach einem von uns entwickelten Verfahren hergestellt, welches aber in seinen Grundzügen als eine Modifikation der Arbeitsweise von *Signer* und *Schwander*[3] gelten kann.

Messung der Enzymaktivität. Die Aktivitätsmessung erfolgt durch Beobachtung der Viskositätsabnahme in *Ostwald*-Viskosimetern mit einer Durchlaufzeit für Wasser von etwa 100 Sek. bei 30°. 60 mg der als Substrat dienenden Desoxynucleinsäure werden in 15 ml 0,1 molarem Maleinsäurepuffer[4] gelöst und von dieser Lösung 3,5 ml in das Viskosimeter pipettiert. Nach Zugabe von 1 ml Wasser werden 0,5 ml der Fermentlösung hinzupipettiert und der Viskositätsabfall in entsprechenden Zeitabständen bestimmt. Alle Messungen erfolgen im Thermostaten bei 30°.

Prüfung des Enzympräparats auf die etwaige Anwesenheit eines Cofaktors oder aktivierenden Ions durch Dialyse. 5 ml der Enzymrohlösung werden 24 Stdn. gegen fließendes Leitungswasser in Cellophanschläuchen dialysiert und ebenso lange werden 5 ml Wasser gegen 75 ml Fermentrohlösung bei 8° dialysiert. Eine Mischung von gleichen Teilen dialysierter Rohlösung und destilliertem Wasser verursachte genau den gleichen Abfall der Viskosität der Substratlösung wie eine Mischung von gleichen Teilen Fermentrohlösung und gegen Rohlösung dialysiertem Wasser.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Desoxyribonuclease des Knoblauchs unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den bisher näher untersuchten Enzymen der gleichen Wirkungsweise, nämlich dem aus Pankreas[2] und demjenigen aus Hefe[5]. Während diese beiden Fermente für ihre Aktivität die Anwesenheit von Mg^{++} benötigen, scheint dies beim Knoblauchenzym nicht der Fall zu sein. Dialyse inaktiviert das Ferment nicht und die Zugabe von Zitrat oder Fluorid hat keinen hemmenden Einfluß auf die Wirksamkeit.

---

[2] *M. McCarthy*, J. gen. Physiol. **29**, 123 (1946).
[3] *R. Signer* und *H. Schwander*, Helv. chim. Acta **33**, 1521 (1950).
[4] *G. Smits*, Biochim. biophis. Acta **1**, 280 (1947).
[5] *S. Zamenhof* und *E. Chargaff*, J. biol. Chemistry **180**, 727 (1949).

Das pH-Optimum des Enzyms liegt bei pH 6,5 (Abb. 1), während dasjenige des Pankreasferments bei etwa 7,4 und dasjenige des Hefeferments bei 6,0 gelegen ist.

Während Arsenat und, wie bereits erwähnt, Citrat und Fluorid keine Hemmwirkung ausüben, zeigt Jodessigsäure eine schwache derartige Wirkung. Cystein aktiviert in 10^{-2} molarer Konzentration deutlich. Eine starke Aktivierung verursachen auch — analog wie beim Enzym aus Pankreas[6]— die Hexonbasen; ebenso wie dort erweist sich Histidin in 10^{-2} molarer Konzentration etwas mehr als doppelt so wirksam wie Lysin und Arginin.

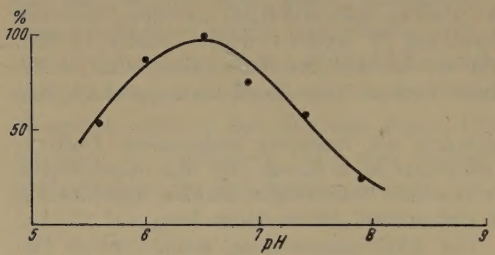


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität der Desoxyribonuclease aus Knoblauchsaft von der Wasserstoffionenkonzentration. Ordinate stellt die Aktivität in Prozenten der Maximalaktivität dar.

Das Ferment zeigt eine bemerkenswerte Thermostabilität. 15 Min. Erhitzen auf 55° verringert die Aktivität überhaupt nicht; auch durch gleichlanges Erwärmen auf 75° oder einmaliges kurzes Aufkochen wird die Wirksamkeit nicht völlig zerstört.

Versuche, ein gleichartiges Ferment aus *Allium cepa* (Speisezwiebel) in analoger Art herzustellen, verliefen bisher negativ.

Die Existenz pflanzlicher Desoxyribonucleasen wurde erstmalig von *Greenstein* und *Jenrette*[7] nachgewiesen; die Forscher fanden Fermente dieser Wirksamkeit in Keimlingen von Mais, Weizen, Kürbis, Sonnenblumen und Limabohnen. Eine Charakterisierung dieser Enzyme scheint aber nicht erfolgt zu sein, so daß wir nicht feststellen können, ob unser Knoblauchenzym dem Typus der pflanzlichen Desoxyribonucleasen entspricht.

[6] *W. Frisch-Niggemeyer* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Mh. Chem. **81**, 607 (1950).

[7] *J. P. Greenstein* und *W. V. Jenrette*, J. nat. Cancer Inst. **2**, 301 (1941).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Patzak, R. und **L. Neugebauer.** Über polarographische Untersuchungen von Cumarinen I 662

Wessely, F., K. Schlögl und **G. Korger.** Über die Synthese von Peptiden des DL-Phenylalanins 671

Torkar, K. Der Einfluß des Porenvolumens von ferromagnetischen Sinterkörpern auf die magnetischen Meßgrößen 689

Schreiner, H. Darstellung von Deuterothiophenen durch Wasserstoffaustausch 702

Wirth, H. und **A. Klemenc.** Glimmlichtelektrolyse XVII 708

Lötsch, H. Über die Zündung strömender Propan-Luft-Gemische durch den elektrischen Funken 714

Nowotny, H. und **B. Glatzl.** Die Kristallstrukturen von AgZnAs und NaZnAs 720

Zinke, A. und **R. Ott.** Über die bei der Zinkstaubdestillation des Benzanthrons entstehenden Kohlenwasserstoffe. III. Mitt. 723

Konopik, N. und **H. Schurk.** Über den Angriff von Chlor auf Mangansilikate 727

Hüttig, G. F. und **O. Kollmann.** Über Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind 735

Hüttig, G. F. und **W. Dauschan.** Über die Behebung der Unbestimmtheiten, welche bei den Beobachtungen der Zersetzungsdrucke von Ammoniakaten auftreten. — Die Ammoniakate des Systems Lanthanchlorid/Ammoniak 742

Schreiner, H. und **H. H. Mayr.** Über die Diffusion von Silber in Kupfer .. 748

Abel, E. Zur Theorie der Halogenatbildung. (Kurze Mitt.) 751

Keck, K., W. Frisch-Niggemeyer, Dieta Ascher und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen. I. (Kurze Mitt.) 755

Frisch-Niggemeyer, W., K. Keck, Hilkka Kaljunen und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Inhaltsstoffe des Knoblauchs und ihre Wirkungen. II. (Kurze Mitt.) 758

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 8.50 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Soeben erschien:

Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen

Von

Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. **Willi Machu**
Professor an der Universität Fouad I. Cairo, Ägypten

Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 47 Textabbildungen. XII, 396 Seiten. 1951
S 225.—, DM 46.—, $ 11.40, sfr. 48.—
In Leinen geb. S 240.—, DM 49.—, $ 12.—, sfr. 51.50

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria